

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Loïc VIET

1^{re} THÈSE

SUR L'EMPLOI DU COURANT ALTERNATIF A L'ÉTUDE DE LA DÉCHARGE POLAROGRAPHIQUE

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

SUR LA MESURE DE LA CONSTANCE DIÉLECTRIQUE DES ÉLECTROLYTES

Soutenues, le 27 novembre 1958, devant la Commission d'Examen

<i>Jury</i> {	MM. MORAND	<i>Président.</i>
	ROUAULT	} <i>Examineurs.</i>
	FREYMANN	

ERRATUM

Page 48 : deuxième ligne après la *figure 21* :

— au lieu de :

u : la viscosité statique. . . ;

— lire :

u : la viscosité cinématique. . .

emploi
de de
e. —
re de
fig.,

(n° 4614)

emploi
le de
. —
re de
fig.,

(n° 4614)

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Loïk VIET

1^{re} THÈSE

SUR L'EMPLOI DU COURANT ALTERNATIF A L'ÉTUDE DE LA DÉCHARGE POLAROGRAPHIQUE

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

SUR LA MESURE DE LA CONSTANTE DIÉLECTRIQUE DES ÉLECTROLYTES

Soutenues, le 27 novembre 1958, devant la Commission d'Examen

Jury

MM. MORAND
ROUAULT
FREYMANN

Président.

Examineurs.





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547114_0029

SUR L'EMPLOI DU COURANT ALTERNATIF
A L'ÉTUDE DE LA DÉCHARGE POLAROGRAPHIQUE

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et algèbre supérieure.	QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	GALLIEN	T	Embryologie.
PAUTHENIER . .	T	Électrotechnique générale.	EICHHORN	T	Biologie végétale (P.C.B.).
DE BROGLIE . . .	T	Théories physiques.	DE CUGNAC	T	Biologie végétale (P.C.B.).
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.	M ^{lle} CAUCHOIS . . .	T	Chimie physique.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	THELLIER	T	Physique du globe.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	L'HÉRITIER	T	Génétique.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	GRIVET	T	Radio-électricité.
M. CURIE	T	Physique (S.P.C.N.).	PONCIN	T	Mécanique des fluides.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
G. DARMOIS . . .	T	Calcul des probabilités et physique mathématique.	QUELET	T	Chimie organique.
J. BOURCART . .	T	Géographie physique et géologie dynamique.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
PLANTEFOL	T	Botanique.	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	CUVILLIER	T	Géologie structurale et géologie appliquée.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	JUNG	T	Pétrographie.
BOULIGAND . . .	T	Application de l'analyse à la géométrie.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
WYART	T	Minéralogie.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste.
TEISSIER	T	Zoologie.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	DESTOUCHES . . .	T	Théories physiques.
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.	M. PRUVOST	T	Géologie.
MONNIER	T	Physiologie des fonctions.	AMIEL	T	Chimie générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	HOCART	T	Minéralogie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	J.-P. MATHIEU . .	T	Physique (P.C.B.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	MAY	T	Biologie animale (P.C.B.).
FAVARD	T	Mécanique générale.	CHOQUET	T	Calcul différentiel et intégral.
COULOMB	T	Physique du globe.	FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.).
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.).	GUINIER	T	Physique générale.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	JOST	T	Physiologie comparée.
P. DRACH	T	Zoologie.	FORTET	T	Calcul des probabilités.
KASTLER	T	Physique.	SCHWARTZ	T	Méthode mathématique de la physique.
EPHRUSSI	T	Génétique.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.	MALAYARD	T	Aviation.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	BRELOT	T	Calcul différentiel.
GAUTHERET . . .	T	Biologie végétale (P.C.B.).	NORMANT	T	Chimie organique.
LUCAS	T	Recherches physiques.	BÉNARD	T	Chimie (P.C.B.).
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
ARNULF	T	Optique appliquée.	DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
M. MORAND . . .	T	Enseignement de physique.	GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
SOLEILLET	T	Physique.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
DANJON	T	Astronomie.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
LAPORTE	T	Physique générale et radio-activité.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
JANET	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.	CHADEFAUD	T	Botanique.
PETIT	T	Biologie maritime.	DESTRIAU	T	Physique (M.P.C.).
			M ^{lle} LE BRETON . . .	T	Physiologie générale.
			SALEM	T	Mathématiques générales.
			LELONG	T	Mathématiques générales.
			DEVILLERS	T	Anatomie et histologie comparées.
			EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
			FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).

GLANGEAUD ..	T	Géographie physique et géologie dynamique.	LAMOTTE	Zoologie (E.N.S.).
GODEMENT ...	T	Mathématiques (M.P.C.).	MICHEL	T Chimie (S.P.C.N.).
PISOT	T	Calcul des probabilités.	OLMER	T Énergétique générale.
ROCH (E.)	T	Géologie.	ROUAULT	T Physique enseignement.
SCHATZMANN ..	T	Astrophysique.	GAUTHIER	T Mécanique appliquée.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.	BARCHEWITZ ..	Chimie physique.
ZANANSKY	T	Mathématiques générales.	BROSSEL.....	Physique atomique.
JOLIOU	T	Physique nucléaire et radio-activité.	BUSER	Biologie animale (P.C.B.).
LENNUIER		Physique (P.C.B.).	CAMUS	Biologie végétale (P.C.B.).
RIZET		Génétique.	CASTAING	Physique générale.
M ^{me} TONNELAT.		Théories physiques.	CURIEN	Minéralogie et cristallographie.
DIXMIER		Mathématiques (M.P.C.).	MOYSE	Physiologie végétale.
SOUCHAY		Chimie générale.	NOIROT	Évolution des êtres organiques.
AIGRAIN		Physique (P.C.B.).	PANNETIER	Chimie (P.C.B.).
BRUSSET		Chimie minérale.	POSSOMPES	Biologie animale (P.C.B.).
M. LÉVY		Physique théorique.	PULLMANN.....	Chimie théorique.
LENORMANT ..		Physiologie.	TEILLAC	Physique nucléaire et radio-activité.
M ^{me} CHAIX		Chimie biologique.	TONNELAT	Biologie physico-chimique.
M ^{me} HUREL-PY.		Biologie végétale (P.C.B.).	VILLE	Économétrie.
PIAUX		Chimie (P.C.B.).	WILLEMART ...	Chimie (P.C.B.).
BRUN		Mécanique expérimentale des fluides.	DODÉ	Chimie.
LEDERER	T	Chimie biologique.	FREYMANN	Physique (S.P.C.N.).
M ^{me} DUBREIL ..	T	Mathématiques.	GUINOCHEU ...	Biologie végétale (Orsay).
M ^{me} LELONG ..	T	Mathématiques (E.N.S.).	ROLLET	Chimie (P.C.B.).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).	M ^{lle} JOSIEN ...	Chimie (P.C.B.).
COTTE.....	T	Physique (M.P.C.).	CHEVALLEY ...	T Géométrie algébrique et théorie des groupes.
DUBOIS (J. E.) .	T	Chimie (S.P.C.N.).	DESNUELLE ...	T Chimie biologique.

Secrétaire général R. MONIER

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique Enseignement de la Sorbonne.

Je trouve ici l'occasion de remercier et saluer la mémoire de M. le Professeur E. DARMOIS, Membre de l'Institut, qui accepta de me recevoir dans son laboratoire et s'intéressa à mon travail tout au long de sa réalisation.

Je ne saurais être trop reconnaissant à M. I. EPELBOIN, Directeur de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, de l'aide matérielle et des conseils, qu'il m'a fournis, depuis qu'il m'a proposé ce sujet.

J'ai particulièrement apprécié la collaboration et la courtoisie de M. K. HONDA, de l'Université de Tokyo, Docteur de l'Université de Paris, avec lequel j'ai travaillé deux années.

L'ambiance de sympathie et d'entraide entretenue au laboratoire par tous mes collègues a largement contribué à faire de ce travail, également un plaisir. Je voudrais ici les en féliciter.

Je remercie également très vivement M. VERNOTTE, Ingénieur Général de l'Air, pour l'aide matérielle et les facilités qu'il m'a accordées pour la publication de ce travail.

J'exprime aussi ma reconnaissance aux Publications Scientifiques et Techniques du Ministère de l'Air pour le soin avec lequel cette édition a été réalisée.

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

MÉTHODES

	PAGES
CHAPITRE PREMIER. — Méthodes d'analyse polarographique	3
1,1 Polarographie en courant continu	3
1,2 Polarographie en courant alternatif	4
1,3 Remarques et objections.....	5
CHAPITRE II. — Bases théoriques de l'étude de l'électrolyse en courant alternatif....	7
2,1 Impédance d'une cellule d'électrolyse	7
2,2 Théorie de GRAHAME	7
2,21 L'impédance faradique	8
2,3 Équation de la courbe courant-tension	9
2,4 Équation différentielle de la diffusion	11
2,5 Calcul de R_f et C_f	12
2,6 Application à la polarographie	15
CHAPITRE III. — Dispositifs expérimentaux	17
3,1 Dispositif polarographique	17
3,2 Méthodes de mesure de l'impédance d'une cellule d'électrolyse	17

DEUXIÈME PARTIE

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

CHAPITRE IV. — Impédance d'une cellule polarographique à électrode à goutte de mercure	25
4,1 Impédance de la double couche	26
4,2 Impédance faradique	29
4,21 Influence de la résistance extérieure	30
4,22 Influence de la fréquence	31
4,23 Influence de la vitesse de réaction	36

CHAPITRE V. — Analyse polarographique avec une micro-électrode de platine tournante	39
5,1 Utilisation des électrodes de platine en analyse	39
5,2 Description de l'électrode	40
5,3 Particularités des électrodes de platine	41
5,4 Exemples de décharges	44
5,5 Facteurs gouvernant le courant de diffusion	46
CHAPITRE VI. — Étude de l'impédance d'une cellule à électrode de platine tournante, en absence de réaction électrochimique.....	51
6,1 Impédance en absence de polarisation continue	51
6,11 Rôle de la concentration de l'électrolyte	53
6,2 Impédance en présence d'une polarisation continue	62
CHAPITRE VII. — Étude de la décharge d'un ion métallique à l'aide de la caractéristique courant-tension et de l'impédance faradique	63
7,1 Équation caractéristique de la décharge	63
7,11 Équation classique (théorie de NERNST)	66
7,12 Équation cinétique de la vague polarographique	69
7,2 Impédance faradique de la réaction	69
7,21 Rôle de la fréquence	72
7,22 Méthode de calcul de R_f et C_f	73
7,23 Variation de l'impédance faradique pendant la décharge	75
7,24 Rôle de la concentration	77
7,25 Détermination de α et k_s	77
CONCLUSION	81
BIBLIOGRAPHIE	83

PREMIÈRE PARTIE

MÉTHODES

MÉTHODES D'ANALYSE POLAROGRAPHIQUE

1,1

POLAROGRAPHIE EN COURANT CONTINU

La polarographie est avant tout une méthode d'analyse des solutions d'électrolytes faiblement concentrés, basée sur l'examen de la courbe courant-tension d'une électrode à goutte de mercure.

Cette méthode s'est rapidement développée depuis 1920. Elle couvre désormais des domaines d'applications pratiques et théoriques, tous les jours plus vastes qui dépassent le cadre de l'analyse, au point que ce succès a été consacré par l'attribution du Prix Nobel de Chimie 1958 à son promoteur, le professeur J. HEYROVSKY.

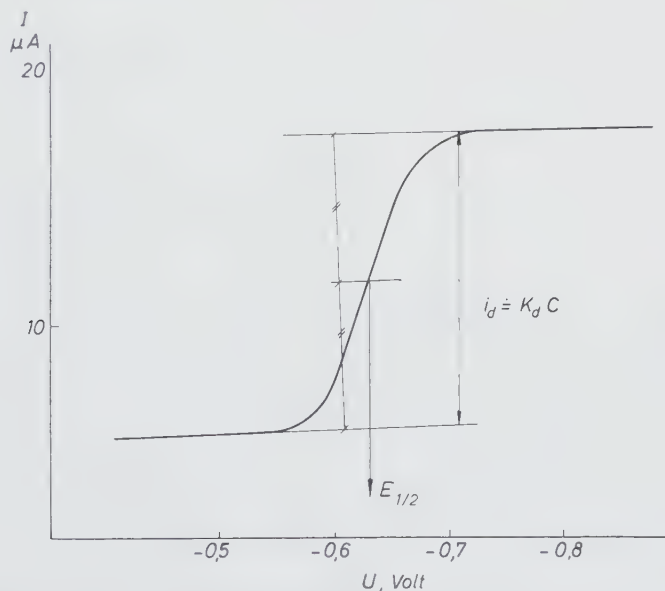


Fig. 1. — Polarogramme avec électrode à goutte de mercure d'une solution $CdSO_4$ $1,25 \cdot 10^{-3}$ M/l, KCl 0,1 N
 $E_{1/2} = -0,63$ V; $I_d = k \cdot C$.

En présence d'une ou plusieurs substances chargées, susceptibles de se dépolariser à l'électrode et dont la concentration est suffisamment faible (10^{-6} à 10^{-3} M/l) pour que l'apport des ions à la surface soit réglé par la diffusion, on observe l'existence de paliers du courant, montrant l'établissement d'un équilibre entre l'apport par diffusion et la décharge de ces ions à l'électrode à goutte de mercure (fig. 1).

Dans le cas d'un ion d'un métal soluble dans le mercure on démontre, à partir de l'équation de NERNST que l'équation de la vague polarographique peut se mettre sous la forme suivante :

$$(1,1) \quad E = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I}{I_d - I},$$

où I est le courant au potentiel E pris par rapport à une électrode de référence (en général l'électrode au calomel);

I_d le courant de diffusion sur le palier;

n le nombre de charges impliquées dans le processus à l'électrode; tous les autres termes ayant leur signification habituelle.

$E_{1/2}$ représente le potentiel de demi-palier, c'est-à-dire du point d'inflexion de la vague. Il correspond à $I = I_{d/2}$

On peut aussi démontrer que pour un électrolyte de base donné et une température également contrôlée, $E_{1/2}$ dépend seulement de la nature de l'ion et que le courant de diffusion I_d est proportionnel à sa concentration dans la solution :

$$(1,2) \quad I_d = k_d \cdot C.$$

Dans les meilleures conditions on peut, avec un seul polarogramme, déterminer la nature et la concentration de cinq à six ions différents, pour peu que les vagues soient suffisamment bien séparées. Une abondante littérature fait état de procédés de préparation qui ont permis de résoudre les cas les plus délicats ou d'étendre la méthode à l'analyse des solutions organiques, à la recherche des impuretés des alliages métalliques, ainsi qu'à la polarographie dans les sels fondus [1], [2].

1,2 POLAROGRAPHIE EN COURANT ALTERNATIF

C. MacALEAVY est cité comme le premier auteur ayant décrit, en 1941, un dispositif pour l'analyse d'une solution d'électrolyte par superposition d'un signal sinusoïdal à la tension de polarisation de l'analyse polarographique classique [3]. En fait, les premières mesures quantitatives justifiant le vocable de « polarographie en courant alternatif », ont été publiées par B. BREYER et F. GUTMANN vers 1946 [4].

Leur méthode est basée sur la mesure du courant alternatif traversant la cellule. Ils ont montré que pour de nombreux ions inorganiques, pouvant se décharger à l'électrode à goutte, celui-ci passe par un maximum au voisinage du potentiel de demi-palier [5, 6, 7].

On définit alors le courant différentiel i_D , comme la différence entre les courants alternatifs en présence et en absence de décharge. I_D est donc lié à la réaction à l'électrode, tandis que le courant sans décharge est déterminé uniquement par la capacité de la double couche, puisqu'une électrode idéalement polarisée se comporte comme une capacité [8].

La valeur maximale de i_D est dans un certain nombre de cas une fonction linéaire de la concentration. La méthode est donc à la fois qualitative et quantitative et a déjà

trouvé quelques applications en chimie analytique. Il semble en effet qu'elle présente sur la polarographie classique, l'avantage d'une meilleure discrimination entre deux vagues de potentiels de demi-palier très voisins, et la possibilité d'observer des concentrations plus faibles (jusqu'à 10^{-8} M/l) sans dispositif très particulier.

1,3

REMARQUES ET OBJECTIONS

La polarographie en courant alternatif soulève encore de très importantes difficultés, tant pratiques que théoriques, qui semblent ne pas toujours être prises en considération par les utilisateurs.

1° D'après F. BREYER, on n'obtient pas de courant différentiel alternatif i_D pour une réaction irréversible à l'électrode [5]. Il faut noter que pour celui-ci, la réversibilité est liée à la vitesse de la réaction et non à une définition thermodynamique. Suivant une convention très souvent utilisée, mais non universellement admise, une réaction est réversible si sa constante de vitesse k_s est égale ou supérieure à $2 \cdot 10^{-2}$ cm.s⁻¹ (§ II 3). [9]. Nous ferons remarquer que très peu de réactions atteignent effectivement une telle vitesse, même à l'électrode à goutte de mercure. Cette constatation de BREYER semble donc limiter considérablement la portée de la polarographie en courant alternatif.

2° D'après la même référence, i_D est directement proportionnel à l'amplitude de la tension alternative superposée jusqu'à 35 mV environ.

Les montages décrits dans la littérature montrent en fait que la tension sinusoïdale n'est pas maintenue constante aux bornes de la cellule pendant toute la durée du polarogramme. Il peut donc en résulter des erreurs importantes dans l'interprétation des variations du courant.

3° P. DELAHAY [10] et F. BREYER [11] ont étudié l'influence de la fréquence sur la vague alternative dans un domaine de quelques centaines d'hertz.

Le courant différentiel maximal est une fonction linéaire croissante de la racine carrée de la fréquence jusqu'à une centaine d'hertz environ, puis présente un maximum pour une fréquence qui dépend de l'ion réduit. BREYER pense qu'elle est en relation avec la vitesse du processus à l'électrode. Mais avec quelque gêne pour la théorie, F. BREYER et A. KALYANASUNDARAM constatent que cette fréquence diminue quand croît la résistance extérieure en série avec la cellule [11], [12].

De son côté M^{me} FOURNIER a observé que la pente de la caractéristique continue I-E diminue, quand la fréquence est inférieure à quelques milliers d'hertz, et que la courbe initiale se déforme en deux vagues successives, quand on augmente l'amplitude du signal superposé [13]. BUCHANAN et WERNER pensent que la cellule se comporte comme un élément non linéaire, produisant un effet redresseur, qui déforme la courbe courant-tension [14].

En fait, il faut reconnaître que la méthode d'analyse polarographique en courant alternatif n'a pu être mise en œuvre que pour des réactions rapides à l'électrode à goutte et que sa précision est loin d'atteindre celle de la polarographie classique. Il semble en

tout cas qu'elle ne pourra être améliorée sans une meilleure compréhension des relations liant le courant différentiel à l'amplitude et à la fréquence du signal, ainsi qu'à la cinétique de la réaction.

Avant d'exposer nos propres résultats en ce domaine, nous croyons nécessaire de bien montrer que la polarographie en courant alternatif, dont les bases, ou tout au moins les débuts, ont pu sembler quelque peu empiriques, est directement reliable aux théories plus générales du courant alternatif et de la cinétique des réactions aux électrodes. Ceci sera l'objet de notre second chapitre.

CHAPITRE II

BASES THÉORIQUES DE L'ÉTUDE DE L'ÉLECTROLYSE EN COURANT ALTERNATIF

Depuis une cinquantaine d'années le courant alternatif sert à l'étude de divers phénomènes se produisant tant dans l'électrolyte qu'à l'interface électrode-solution.

En ce qui concerne l'objet de notre travail, les progrès se sont surtout produits depuis que D. C. GRAHAME a donné en 1947 une théorie assez complète du comportement d'une électrode polarisée [15], [16]. Il faut aussi citer particulièrement J. E. B. RANGLES [17], [18], T. KAMBARA [19], A. N. FRUMKIN [20], K. J. VETTER [21], P. DELAHAY [9], H. GERISCHER [22], [23], parmi les principaux auteurs qui se sont attachés à interpréter les phénomènes aux électrodes à partir des renseignements fournis par la superposition d'un courant alternatif au courant d'électrolyse.

2.1 IMPÉDANCE D'UNE CELLULE D'ÉLECTROLYSE

Tous ces travaux sont basés sur l'examen des variations de l'impédance $Z = R - \frac{j}{C\omega}$, de la cellule d'électrolyse, définie comme le rapport de la tension alternative aux bornes et de l'amplitude du signal superposé.

En opérant avec une cellule présentant un grand rapport de surface entre les électrodes, on peut démontrer que la plus grande se comporte comme une surface équipotentielle et que l'impédance mesurée est localisée uniquement au niveau de l'électrode de plus faible dimension et dans un faible volume de l'électrolyte au voisinage de celle-ci.

2.2 THÉORIE DE GRAHAME

Tous les essais, qui s'attachent à donner un sens à cette impédance, s'inspirent de la théorie de D. C. GRAHAME, postulant l'existence de deux modes de passage du courant à l'interface métal-solution.

A. — Un premier courant est dû à la charge et à la décharge de la double couche électrique formée par les ions adsorbés à la surface. Il lui correspond une impédance Z_0 .

En l'absence de toute réaction électrochimique à l'électrode, l'impédance Z de la cellule est égale à Z_0 . C'est le cas en polarographie quand la solution ne contient que l'électrolyte de base et que la polarisation continue n'atteint pas les potentiels de décharge de ses constituants, les ions Cl^- et K^+ par exemple.

On admet alors que Z_0 se décompose en deux termes en série, la résistance R_e de l'électrolyte, et l'impédance de la double couche. On assimile très souvent cette dernière à une capacité C_d , ayant une résistance de fuite très élevée ne jouant qu'un rôle négligeable dans le calcul de l'impédance en courant alternatif.

R_e peut être déterminé, à condition qu'il n'y ait pas d'effet de polarisation à l'électrode, c'est-à-dire en effectuant la mesure en haute fréquence.

C_d peut aussi être calculé, à partir des courbes d'électro-capillarité ou directement au pont d'impédance. Sa valeur dépend de la nature de l'électrode et de l'électrolyte et de la polarisation [24].

B. — En présence d'une réaction de décharge à l'électrode, on constate une augmentation soit de la capacité de la cellule, soit du courant alternatif, suivant la grandeur suivie dans l'expérience (cf. 1,2).

D. C. GRAHAME pense que cet accroissement de l'intensité, I_f , est dû à la traversée de l'interface par les porteurs de charge impliqués dans le processus électrochimique, ce qui justifie l'appellation de courant faradique donnée à I_f . Il explique alors le comportement de la cellule à l'aide du schéma suivant (fig. 2) :

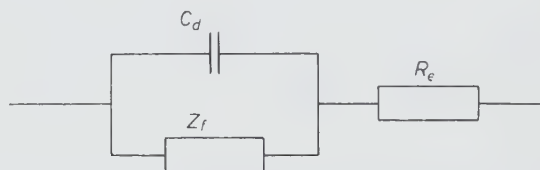


Fig. 2. — Théorie de GRAHAME : schéma représentatif de l'impédance d'une cellule d'électrolyse.

— A l'accroissement du courant I_f (I_D dans la méthode de BREYER), correspond une impédance faradique Z_f , en parallèle sur C_d .

— Quand la fréquence augmente, l'impédance tendant toujours vers la même limite, qu'il y ait ou non décharge, R_e est placé en série avec l'ensemble Z_f , C_d .

2,21 L'impédance faradique.

D'après la figure précédente, Z_f peut être déterminé, par le calcul [16] ou une construction géométrique [9], à partir des valeurs de $|Z|$, R_e et C_d .

On peut en montrer l'intérêt, en explicitant les relations entre l'impédance faradique et le mécanisme de la réaction qu'elle traduit.

Le courant faradique qui traverse Z_f est de la forme :

$$(2,1) \quad I_f = I_m \cdot \sin \omega t.$$

Par commodité nous négligerons ici le déphasage de I_f par rapport au courant total à travers la cellule. Nous admettrons également une décomposition de l'impédance

faradique Z_f en deux éléments série R_f et C_f désignés par GRAHAME sous le nom de résistance et capacité cinétiques, par suite de leur liaison avec la vitesse de la réaction.

La différence de potentiel aux bornes de l'impédance faradique a pour dérivée par rapport au temps :

$$(2,2) \quad \frac{dE}{dt} = R_f \cdot \frac{dI_f}{dt} + \frac{1}{C_f} I_f$$

Le potentiel E peut aussi s'exprimer en fonction des concentrations à la surface C^0 , des substances oxydée O et réduite R , et du courant faradique :

$$(2,3) \quad E = g(I_f, C^0_O, C^0_R).$$

La relation d'EULER appliquée à cette fonction s'écrit :

$$(2,4) \quad \frac{dE}{dt} = \theta \frac{dI_f}{dt} + \beta_O \frac{dC^0_O}{dt} + \beta_R \frac{dC^0_R}{dt},$$

obtenue en posant :

$$(2,5) \quad \theta = \frac{\partial E}{\partial I_f},$$

$$(2,6) \quad \beta_O = \frac{\partial E}{\partial C^0_O},$$

$$(2,7) \quad \beta_R = \frac{\partial E}{\partial C^0_R}.$$

En remplaçant I_f par sa valeur (2,1) dans les équations (2,2) et (2,4) et en identifiant les seconds membres, on obtient la relation :

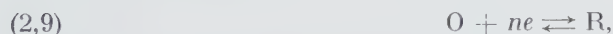
$$(2,8) \quad R_f \cdot \omega \cdot I_m \cos \omega t + \frac{I_m}{C_f} \sin \omega t = \omega \cdot I_m \cdot \theta \cos \omega t + \sum \left(\beta_O \frac{dC^0_O}{dt}, \dots \right).$$

Pour achever le calcul il faudrait exprimer les termes β et les concentrations à la surface en fonction du temps. Cela est possible à partir de l'équation de la courbe courant-tension de la réaction de décharge et des équations différentielles de la diffusion. Nous allons les examiner successivement, en nous limitant au cas d'une réaction purement électrochimique contrôlée par la diffusion.

Nous appliquerons les données ainsi recueillies au calcul de l'impédance faradique de la décharge polarographique.

2,3 ÉQUATION DE LA COURBE COURANT-TENSION

En présence de la réaction du premier ordre



la vitesse de la réaction, exprimée en moles transformées par unité de temps et de surface, est égale à :

$$(2,10) \quad - \frac{dN_O}{dt} = \frac{dN_R}{dt} = k_1 C^0_O - k_2 C^0_R,$$

où les C^0 représentent les concentrations à la surface des substances oxydée O et réduite R et k_1 , k_2 les constantes formelles de vitesse des processus direct et inverse. Ces dernières caractérisent la cinétique de la réaction et s'expriment en centimètres par seconde (cm.s⁻¹).

L'intensité du courant est égale au produit de la vitesse par le nombre de charges nF impliquées dans la transformation d'une mole, soit :

$$(2,11) \quad I = nFA (k_1 C^0_O - k_2 C^0_R).$$

Si E est le potentiel de l'électrode par rapport à une électrode de référence, la fraction αE du potentiel favorise la réaction cathodique et vient se retrancher de l'énergie d'activation W_1 nécessaire pour faire franchir à l'ion la barrière de potentiel entre la couche liquide au contact de l'électrode et celle-ci. De même la fraction $(1 - \alpha) E$ favorise la réaction inverse et les courants cathodique et anodique s'écrivent [9], [25], [26] :

$$(2,12) \quad I_c = nFAk_f C^0_O \exp \left(- \frac{\alpha nFE}{RT} \right).$$

$$(2,13) \quad I_a = - nFAk_b C^0_R \exp \frac{(1 - \alpha) nFE}{RT}.$$

Le terme α ainsi introduit est appelé le coefficient de transfert de la réaction.

Le courant total est la somme des courants anodique et cathodique (ce dernier affecté du signe + par une convention habituelle en polarographie).

$$(2,14) \quad I = nFA \left[k_f C^0_O \exp \left(- \frac{\alpha nFE}{RT} \right) - k_b C^0_R \exp \frac{(1 - \alpha) nFE}{RT} \right].$$

k_f et k_b représentent les constantes des deux processus pour $E = 0$ et k_1 et k_2 ont pour valeur :

$$(2,15) \quad k_1 = k_f \exp \left(- \frac{\alpha nFE}{RT} \right),$$

$$(2,16) \quad k_2 = k_b \exp \frac{(1 - \alpha) nFE}{RT}.$$

On sait du reste que k_f et k_b peuvent à leur tour s'exprimer en fonction des énergies d'activation W de chaque réaction, des constantes k et h de BOLTZMANN et PLANCK et de la température absolue, par deux relations de la forme :

$$(2,17) \quad k_f = \frac{kh}{T} \exp \left(- \frac{W}{RT} \right).$$

Il est intéressant d'introduire dans l'équation (2,14) le potentiel standard E_0 , lui-même relié au potentiel d'équilibre E_e et à la surtension $(E - E_e)$, par la relation :

$$(2,18) \quad E_e = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{k_f}{k_b} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{C^0_O}{C^0_R} = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{C^0_O}{C^0_R}.$$

Cela permet de définir une constante unique k_s , valable pour les deux processus et reliée aux précédentes de façon simple :

$$(2,19) \quad k_s = k_f \cdot \exp \left(- \frac{\alpha nF}{RT} E_0 \right) = k_b \cdot \exp \frac{(1 - \alpha) nF}{RT} E_0.$$

On peut alors écrire :

$$(2,20) \quad I = nFAk_s \left\{ C^o_o \exp \left[-\frac{\alpha nF}{RT} (E - E_o) \right] - C^o_R \exp \left[\frac{(1 - \alpha) nF}{RT} (E - E_o) \right] \right\}.$$

Le courant apparaît ainsi comme une fonction des concentrations à l'électrode, de la différence de potentiel $(E - E_o)$ et de la constante de vitesse k_s .

Cas particuliers.

I. — Si le processus inverse peut être négligé, l'équation (2,20) s'écrit :

$$(2,21) \quad I = nFAk_s C^o_o \exp \left[-\frac{\alpha nF(E - E_o)}{RT} \right].$$

On admet que cette condition est remplie quand le courant inverse est cent fois plus faible que le courant direct, ce qui, d'après les équations des deux courants, nécessite une surtension supérieure à $0,12/n$ V.

II. — Si E est égal à E_o , le courant total est la somme de deux courants de signes opposés. On appelle courant d'échange standard la valeur absolue de l'intensité I_o au potentiel E_o , lorsque $C^o_R = 1$ et $C^o_o = 0$ ou lorsque $C^o_o = 1$ et $C^o_R = 0$.

$$(2,22) \quad I_o = nFAk_s C^o_o = -nFAk_s C^o_R.$$

III. — S'il y a équilibre en tout point à l'électrode, on sait que l'équation (2,20) se met sous la forme particulière de l'équation de NERNST :

$$(2,23) \quad E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{k_f}{k_b} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C^o_o}{C^o_R}.$$

2.4 ÉQUATION DIFFÉRENTIELLE DE LA DIFFUSION

Nous nous limiterons au cas où les substances réagissantes n'atteignent le voisinage de l'électrode que par diffusion, sans réaction secondaire avant ou après la décharge pouvant modifier les concentrations à la surface.

On peut appliquer à chaque espèce chimique les équations de la diffusion avec les conditions aux limites imposées par le courant alternatif. La première loi de FICK exprime que le courant est égal au produit de la charge intervenant dans la réduction d'une mole de substance, par le flux de celle-ci à l'interface, ce qui s'écrit pour l'une des espèces :

$$(2,24) \quad nFAD_o \left(\frac{\partial C_o(x, t)}{\partial x} \right)_{x=0} = I(t) + I_m \sin \omega t,$$

où $I(t)$ et $I_m \sin \omega t$ représentent les courants continu et sinusoïdal, $C_o(x, t)$ la concentration de l'ion O à l'instant t , à la distance x de l'électrode. Dans les équations qui précèdent nous avons simplifié cette notation en écrivant $C_o(0, t) = C^o_o$.

La solution de cette équation a été utilisée par GRAHAME [16], DELAHAY [9], FRUMKIN [20]. Elle peut se mettre sous la forme :

$$(2,25) \quad C_o(x, t) = f(x, t) + \frac{I_m}{nFA} \cdot \frac{1}{(2D_o\omega)^{1/2}} \cdot \exp \left[- \left(\frac{\omega}{2D_o} \right)^{1/2} \cdot x \right] \\ \times \left\{ \sin \left[\omega t - \left(\frac{\omega}{2D_o} \right)^{1/2} \cdot x \right] - \cos \left[\omega t - \left(\frac{\omega}{2D_o} \right)^{1/2} \cdot x \right] \right\},$$

où $f(x, t)$ est un terme non sinusoïdal.

En dérivant C_o par rapport à t et en faisant $x = 0$, on obtient :

$$(2,26) \quad \frac{d C_o(O, t)}{dt} = \frac{df(O, t)}{dt} + \frac{I_m}{nFA} \left(\frac{\omega}{2D_o} \right)^{1/2} (\sin \omega t + \cos \omega t).$$

En reportant tous les termes semblables dans la relation (2,8), nous faisons apparaître l'identité :

$$(2,27) \quad \omega I_m R_f \cos \omega t + \frac{I_m}{C_f} \sin \omega t = \omega I_m \theta \cos \omega t + h I_m \omega^{1/2} (\sin \omega t + \cos \omega t).$$

En identifiant dans les deux membres les termes en $\cos \omega t$ et $\sin \omega t$, on obtient alors l'expression des composantes de l'impédance faradique :

$$(2,28) \quad R_f = \theta + h \cdot \omega^{-1/2}$$

$$(2,29) \quad C_f = \frac{1}{h} \cdot \omega^{-1/2}$$

où h ne dépend que des coefficients β et D_o . Dans le cas de deux substances oxydée et réduite, il a pour expression :

$$(2,30) \quad h = \frac{1}{2^{1/2} nFA} \left(\frac{\beta_o}{D_o^{1/2}} - \frac{\beta_R}{D_R^{1/2}} \right).$$

2,5

CALCUL DE R_f ET C_f

Les coefficients θ , β et h , se calculent à partir de l'équation de la décharge en appliquant les relations (2,5) (2,6) et (2,7).

Cas général.

L'équation caractéristique se met sous la forme générale (2,20) d'où :

$$(2,31) \quad \frac{1}{\theta} = \frac{\partial I}{\partial E} = - \frac{nF}{RT} (\alpha I - I_a),$$

$$(2,32) \quad \beta_o = \theta \frac{I_c}{C_o^o},$$

$$(2,33) \quad \beta_R = \theta \frac{I_a}{C_o^o}.$$

Cas particuliers.

Nous examinerons les cas particuliers déjà envisagés lors de l'étude de la caractéristique courant-tension.

LE PROCESSUS INVERSE PEUT ÊTRE NÉGLIGÉ.

Supposons que le courant anodique I_a soit beaucoup plus faible que le courant cathodique I_c . Le calcul précédent nous donne :

$$(2,34) \quad \theta = \frac{-RT}{n^2 F^2 A k_s \cdot \alpha C_o^o} \cdot \exp \frac{\alpha n F}{RT} (E - E_o);$$

$$(2,35) \quad \beta_o = \frac{-RT}{n F \alpha C_o^o}, \quad \beta_R = 0;$$

$$(2,36) \quad h = \frac{-RT}{2^{1/2} n^2 F^2 A \alpha C_o^o D_o^{1/2}}.$$

D'où l'on tire :

$$(2,37) \quad R_f = \frac{-RT}{n^2 F^2 A \alpha C_o^o} \left[\frac{1}{k_s} \cdot \exp \frac{\alpha n F (E - E_o)}{RT} + \frac{1}{(2 \omega D_o)^{1/2}} \right],$$

$$(2,38) \quad C_f = \frac{-2^{1/2} n^2 F^2 A \alpha C_o^o D_o^{1/2}}{RT} \cdot \omega^{-1/2},$$

où $C_o^o = C_o(O, t)$ est la concentration à la surface ($x = 0$), à l'instant t de l'espèce O . Le signe de R_f et C_f est lié à la définition de signe adopté pour le courant cathodique.

Ces expressions montrent que :

— C_f est inversement proportionnel à la racine carrée de la fréquence;

— R_f est à la fois une fonction de la fréquence et de la constante de vitesse k_s de la réaction.

Si :

$$(2,39 \ a) \quad \frac{1}{k_s} \exp \frac{\alpha n F (E - E_o)}{RT} \ll \frac{1}{(2 \omega D_o)^{1/2}},$$

R_f est indépendant de la cinétique de la réaction et ne dépend que de la diffusion.

Si :

$$(2,39 \ b) \quad \frac{1}{k_s} \exp \frac{\alpha n F (E - E_o)}{RT} \gg \frac{1}{(2 \omega D_o)^{1/2}},$$

R_f au contraire ne dépend que de la cinétique de la réaction.

On voit qu'en basse fréquence, le terme de diffusion est prépondérant dans l'équation (2,37). Mais le terme de cinétique ne sera négligeable qu'à partir d'une fréquence d'autant plus basse que la réaction sera plus lente.

L'équation (2,38) montre que, dans une représentation en $\omega^{-1/2}$, la fonction $\frac{1}{C_f \cdot \omega}$ est une droite passant par l'origine, dont la pente permet de calculer α . On voit que R_f est aussi une droite, parallèle à $\frac{1}{C_f \cdot \omega}$. L'intervalle entre les deux droites donne un moyen d'atteindre la constante de vitesse k_s .

LE POTENTIEL EST FIXÉ AU POTENTIEL STANDARD.

On suppose en outre que les concentrations des substances O et R sont égales. θ peut alors s'exprimer en fonction du courant d'échange I_0 (2,22), qui dépend lui-même de la constante de vitesse k_s .

$$(2,40) \quad \frac{1}{\theta} = - \frac{nF}{RT} I_0;$$

$$(2,41) \quad \frac{1}{\theta} = - \frac{n^2 F^2}{RT} A k_s C^o,$$

où C^o est alors la valeur commune de la concentration à la surface de O et R. On peut encore calculer :

$$(2,42) \quad \beta_O = - \beta_R = \frac{-RT}{nF C^o};$$

$$(2,43) \quad h = \frac{-RT}{2^{1/2} n^2 F^2 A C^o} \left(\frac{1}{D_0^{1/2}} + \frac{1}{D_R^{1/2}} \right).$$

En reportant ces valeurs dans les équations (2,28) et (2,29), on obtient pour valeur de l'impédance faradique :

$$(2,44) \quad R_f = \frac{-RT}{n^2 F^2 A C^o} \left[\frac{1}{k_s} + \frac{1}{(2\omega)^{1/2}} \left(\frac{1}{D_0^{1/2}} + \frac{1}{D_R^{1/2}} \right) \right],$$

$$(2,45) \quad C_f = \frac{-n^2 F^2 A C^o}{RT} \cdot \left[\left(\frac{2}{\omega} \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{(1/D_0)^{1/2} + (1/D_R)^{1/2}} \right].$$

Ces deux expressions ont été obtenues par D. C. GRAHAME [16], J. E. B. RANGLES [17], B. V. ERSHLER [27] et H. GERISCHER [22] sous des formes approchées. Si une seule substance, par exemple la forme oxydée, peut diffuser, D_R disparaît des formules. C'est le cas d'une décharge avec dépôt de métal sur une surface inerte, telle qu'une électrode de platine.

La discussion du rôle de la diffusion et de la cinétique de la réaction est semblable à celle du cas précédent.

IL Y A ÉQUILIBRE A L'ÉLECTRODE EN TOUT POINT DE LA CARACTÉRISTIQUE.

Cette condition est remplie quand la pente de la courbe courant-tension est très élevée. Cela signifie que θ , donc $1/k_s$ est nul ou tout au moins très petit devant le terme de diffusion. La réaction est alors très rapide et la condition (2,39 a) toujours satisfaite.

L'impédance faradique (2,28), (2,29) est une impédance de diffusion pure, dont les composantes sont liées par les relations :

$$(2,46) \quad R_f = \frac{1}{C_f \omega} = h \cdot \omega^{-1/2};$$

$$(2,47) \quad R_f \cdot C_f \cdot \omega = 1.$$

On peut calculer facilement h , à partir de l'expression du potentiel donnée par la relation de NERNST :

$$(2,23) \quad E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O(O, t)}{C_R(O, t)}.$$

On reconnaîtra expérimentalement ce cas, en traçant R_f et $\frac{1}{C_f \cdot \omega}$ en fonction de $\omega^{-1/2}$. Les deux droites sont confondues. On peut aussi représenter dans le plan complexe $\frac{1}{C_f \cdot \omega} = f^0(R_f)$; on obtient alors une droite passant par l'origine et de pente 45° .

La forme de cette impédance de diffusion pure a été donnée par E. WARBURG [28]. On peut remarquer que l'impédance faradique la plus générale (2,28) et (2,29) comprend cette impédance et n'en diffère que par le terme de cinétique θ , qui joue un rôle analogue à celui d'une résistance, qui serait en série avec l'impédance de WARBURG.

2,6

APPLICATION A LA POLAROGRAPHIE

Les considérations générales sur l'impédance faradique et la forme de l'équation caractéristique restent entièrement valables. Mais l'existence d'un équilibre de diffusion permet de calculer les concentrations à la surface en fonction de la concentration C de la substance réductible dans la solution, des constantes de diffusion D_O et D_R , et du courant I_d [1], [9]. On a les relations :

$$(2,48) \quad C_O(O, t) = C \frac{I_d - I}{I_d};$$

$$(2,49) \quad C_R(O, t) = C \left(\frac{D_O}{D_R} \right)^{1/2} \frac{I}{I_d}.$$

Dans le cas où la réaction est rapide, on peut établir l'équation de la décharge à partir de la relation de NERNST (2,23). Dans le cas particulier d'une électrode à goutte de mercure, si la substance réduite peut, soit former un amalgame, soit diffuser dans la solution, cette équation prend la forme bien connue (1,1) :

$$(1,1) \quad E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_d - I}{I}.$$

Nous démontrerons au chapitre VII, que si la réaction est lente et s'il est possible de négliger le processus inverse, on peut encore mettre l'équation (2,21) sous une forme semblable.

$$(2,50) \quad E = E_{1/2} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{I_d - I}{I},$$

ou :

$$(2,51) \quad E_{1/2} = E_O + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{nFAk_s}{k_d}.$$

Il suffit pour l'instant de calculer h et θ dans le premier cas. On obtient à l'aide des formules (2,5) à (2,7), puis (2,30) et en tenant compte des conditions de diffusion (2,48) (2,49), :

$$(2,52) \quad \beta_O = \frac{RT}{nFC} \cdot \frac{I_d}{(I_d - I)}, \quad \beta_R = -\frac{RT}{nFC} \left(\frac{D_R}{D_O} \right)^{1/2} \frac{I_d}{I};$$

$$(2,53) \quad \theta = \frac{\partial E}{\partial I} = \frac{dE}{dI} = -\frac{RT}{nF} \cdot \frac{I_d}{(I_d - I) I};$$

$$(2,54) \quad h = \frac{RT}{2^{1/2} n^2 F^2 A C D_O^{1/2}} \cdot \frac{I_d^2}{(I_d - I) I} = \frac{-I_d \cdot \theta}{2^{1/2} n F A C D_O^{1/2}}.$$

Au potentiel de demi-palier, la pente $\frac{1}{6}$ de la caractéristique est maximale, entraînant un minimum de h et des composantes R_f , $\frac{1}{C_f}$ et $|Z_f|$ de l'impédance faradique. On en obtient la valeur en exprimant que $I_{1/2} = \frac{I_d}{2}$:

$$(2,55) \quad \theta_{1/2} = -\frac{4RT}{nF} \cdot \frac{1}{I_d};$$

$$(2,56) \quad h_{1/2} = \frac{4RT}{2^{1/2} n^2 F^2 A D_0^{1/3} C}.$$

Or, le courant de diffusion I_d est une fonction linéaire de la concentration ($I_d = k_d \cdot C$). $\theta_{1/2}$ et $h_{1/2}$ sont donc inversement proportionnels à la concentration. Il en est par conséquent de même d'après les équations (2,28), (2,29) des composantes R_f , $\frac{1}{C_f}$ et $|Z_f|$ au demi-palier.

Si la tension alternative est maintenue constante aux bornes de la cellule, l'amplitude du courant alternatif est donc maximale au potentiel de demi-palier et proportionnelle à la concentration des ions dans la solution.

Ce sont ces deux propriétés de l'impédance faradique au potentiel de demi-palier qui sont à l'origine de la méthode d'analyse polarographique en courant alternatif.

DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX

L'impédance de la cellule doit être mesurée aussi bien en haute fréquence qu'en très basse fréquence, puisque les vitesses de réaction k_s aux électrodes, couvrent au moins la marge de 10^{-8} à quelques cm.s^{-1} .

Nous avons pu mesurer, sinon toujours les composantes R et C, du moins le module $|Z|$ de l'impédance de 0,005 à 10^5 Hz.

Nous avons été en fait limités, comme nous l'expliquerons, à un domaine de fréquences plus restreint, non par le matériel ou la méthode de mesure, mais par les électrodes elles-mêmes.

3,1 DISPOSITIF POLAROGRAPHIQUE

La cellule comportait trois électrodes.

La tension continue était appliquée entre une électrode de référence au calomel saturée et une électrode à goutte de mercure constamment renouvelée ou une micro-électrode de platine tournante.

On utilisait pour le tracé de la courbe courant-tension un polarographe enregistreur (Radiometer PO.3) ou un circuit potentiométrique manuel.

Le signal alternatif était appliqué entre la microélectrode et un grand cylindre de platine, conformément à la remarque faite au début du chapitre précédent.

Les deux circuits étaient isolés l'un de l'autre, par une capacité de quelques microfarads, et un filtre, d'impédance aussi élevée que possible, constitué par un ensemble self-capacité ou une très forte résistance en basse fréquence, placés respectivement dans les circuits alternatif et continu.

La cellule était plongée dans une cuve thermostatique à $25^\circ \pm 0,1^\circ \text{C}$.

3,2 MÉTHODES DE MESURE DE L'IMPÉDANCE D'UNE CELLULE D'ÉLECTROLYSE

On distingue deux types de méthodes, suivant que la valeur maximale de la tension alternative ou de l'intensité est constante, encore que la séparation ne soit pas toujours aussi nettement explicitée.

Ayant utilisé l'une et l'autre, nous les exposerons successivement et mentionnerons leurs avantages et inconvénients respectifs.

3,21 Montage de BREYER.

Nous citerons seulement ici le principe du montage de B. BREYER et F. GUTMANN [4], [5], qui a servi aux premières expériences de polarographie en courant alternatif (fig. 3).

Une tension alternative « constante » V_0 de fréquence 60 Hz et de quelques millivolts d'amplitude, est appliquée aux bornes d'une résistance fixe R_0 , placée en série avec la cellule polarographique, le potentiomètre P et une résistance R.

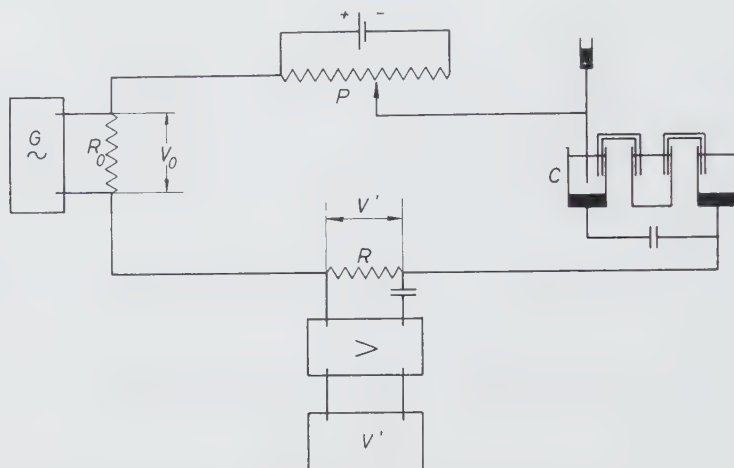


Fig. 3. — Schéma de principe du montage de BREYER et GUTMANN
(G : générateur BF; C : cellule à électrode à goutte; V' : voltmètre alternatif).

La tension V' aux bornes de R est proportionnelle au courant total traversant la cellule. Un dispositif permet de mesurer la valeur maximale de la partie sinusoïdale de V' , à l'instant où la goutte atteint son plus grand volume avant de se détacher.

Ce montage présente plusieurs inconvénients. On remarque que l'impédance extérieure à la cellule est variable, puisque P est en série dans le circuit alternatif. L'amplitude de la tension sinusoïdale n'est donc pas constante aux bornes de la cellule pendant le tracé du polarogramme. Le courant alternatif varie également par suite des très grandes variations de l'impédance de la cellule avec la polarisation et le volume de la goutte. Ce montage est donc, en réalité, ni à tension ni à courant alternatif constant.

En nous inspirant de son principe, nous avons réalisé deux dispositifs de mesure, remplissant effectivement l'une ou l'autre condition.

Nous avons tout d'abord isolé les deux circuits, continu et alternatif, qui n'ont plus en commun que l'électrode d'étude, comme nous l'avons expliqué au paragraphe 3,1.

Nous avons enfin utilisé une série de générateurs à fréquence variable et non plus fixe pour pouvoir étudier l'influence de la fréquence sur l'impédance.

3,22 Montage à tension alternative d'amplitude constante (fig. 4).

La tension était à l'origine maintenue constante aux bornes d'une résistance ρ_0 de $10\ \Omega$ en série avec la cellule dans le circuit alternatif [29].

Nous avons par la suite jugé préférable de nous référer à une tension alternative constante V_0 , mesurée aux bornes mêmes de la cellule, au maximum de volume de la goutte, avec un voltmètre électronique à haute impédance d'entrée (Philips GM 6017).

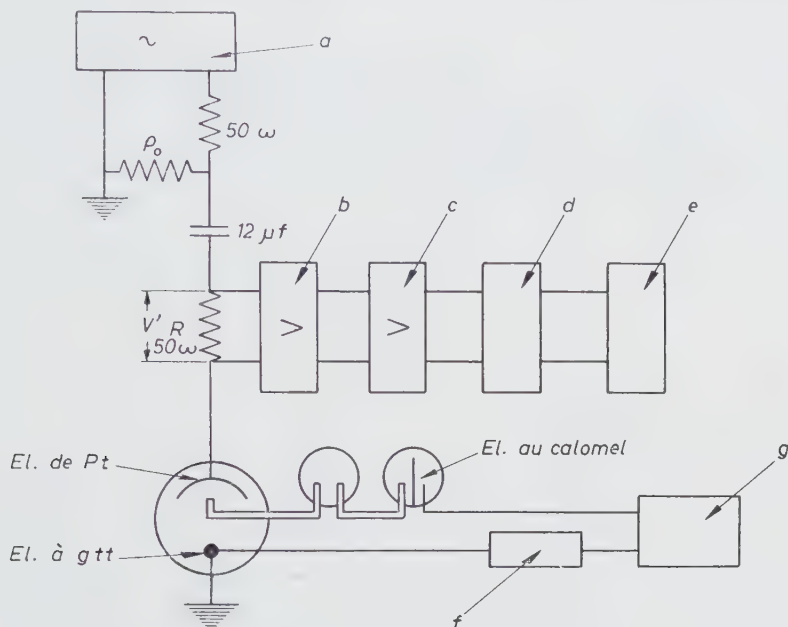


Fig. 4. — Montage à tension alternative constante pour la mesure du module de l'impédance (a : générateur BF; b, c : amplificateurs; d : voltmètre à crête; e : voltmètre enregistreur; f : filtre; g : polarographe).

On mesure alors les maximums de la tension alternative V' aux bornes de la résistance calibrée R , avec un dispositif amplificateur et écréteur. On substitue ensuite une boîte de résistance à la cellule pour étalonner les lectures de V' . Les valeurs ainsi obtenues représentent les minimums du module de Z , au maximum de volume de la goutte.

La précision sur les lectures de V_0 et V' dépend de la fréquence et de l'amortissement du dispositif. Au-dessus de $20\ \text{Hz}$, elle est à peu près de $10\ \%$ avec un voltmètre électronique ordinaire. Elle peut être améliorée à $5\ \%$ avec un enregistreur à faible inertie.

La limite supérieure en fréquence est d'environ $20\ \text{kHz}$, condition satisfaisante puisque l'impédance faradique n'est pratiquement plus perceptible au-delà de quelques kilohertz.

La limite inférieure est fixée par la sensibilité des voltmètres. En effet, l'impédance de la cellule croît très vite en basse fréquence et le courant alternatif diminue de ce fait. Or, il n'est pas possible d'augmenter, soit R sans modifier l'impédance extérieure qui doit rester faible, soit V_0 sans risquer un effet de polarisation important par le courant alternatif. Cette limite est ainsi fixée entre 20 et $100\ \text{Hz}$.

Pour cette raison, jointe à la difficulté de fixer la tension alternative aux bornes de la cellule avec une meilleure précision, il est préférable en basse fréquence d'utiliser un dispositif à courant alternatif constant comme celui que nous avons mis au point et que nous allons décrire.

3,23 Montage à courant alternatif d'amplitude constante (fig. 5).

MESURE DU MODULE DE L'IMPÉDANCE.

La cellule de mesure est montée en série sur la sortie du générateur avec une résistance fixe de $1\text{ M}\Omega$. L'amplitude du courant alternatif est ainsi pratiquement indépendante de l'impédance de la cellule. On peut connaître sa valeur en prenant la tension aux bornes d'une résistance ρ , étalonnée à 0,5 %. Celle-ci est ensuite court-circuitée pendant la mesure de $|Z|$, pour que l'électrode polarisée soit à la masse.

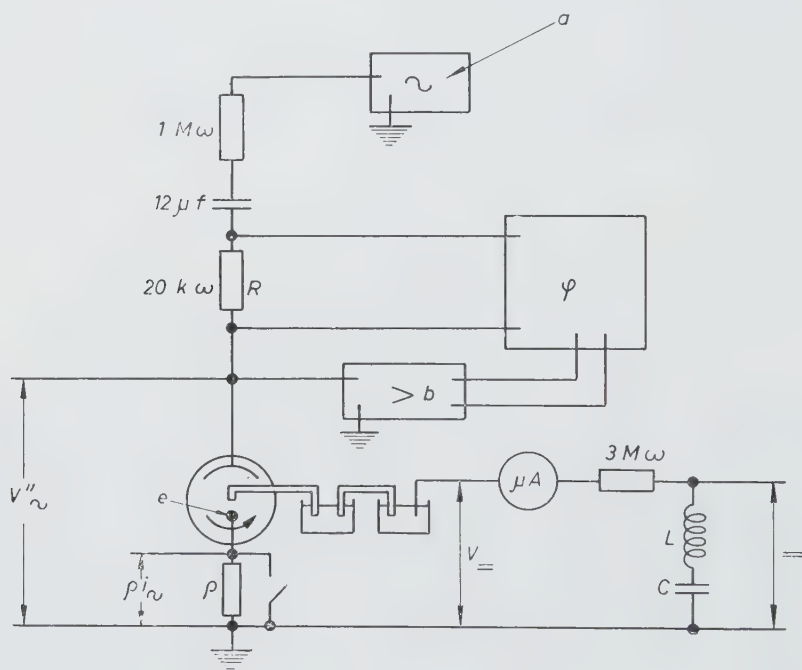


Fig. 5. — Montage à courant alternatif BF, avec mesure du module de l'impédance et du déphasage entre le courant et la tension (*a* : générateur BF; *b* : amplificateur; φ : phasemètre; *e* : électrode à goutte ou électrode de platine tournante).

On mesure ou enregistre la tension alternative V'' aux bornes de la cellule avec un voltmètre à haute impédance d'entrée. Le courant $i_{\sim}$ étant constant, V'' est proportionnel à l'impédance apparente de la cellule. Il suffit pour faire l'étalonnage de substituer à la cellule une boîte de résistance.

Alors que la précision sur la mesure de $|Z|$ est très voisine de celle du montage précédent, nous estimons atteindre 1 % dans la mesure de l'amplitude.

Ce montage a en outre l'avantage de permettre la décomposition de l'impédance en ses éléments résistance-capacité par détermination du déphasage entre le courant et la tension dans la cellule.

MESURE DU DÉPHASAGE.

L'amplitude du courant alternatif étant parfaitement constante, on ajoute en série avec la cellule une résistance pure R . On compare alors la tension prise aux bornes de R , en phase avec le courant, avec la tension V'' aux bornes de la cellule, à l'aide d'un phasemètre à lecture directe (Peekel FB 120). On choisit R et éventuellement on amplifie V'' pour que les deux tensions à comparer soient comprises entre 50 mV et 10 V (condition imposée par l'appareil).

Le calcul montrant que l'impédance en parallèle sur la cellule doit être infinie pour ne pas modifier le déphasage, nous avons mis une résistance de 3 M Ω en série avec l'électrode au calomel et mesuré la tension continue avec un voltmètre électronique à impédance d'entrée pratiquement infinie ($10^{14} \Omega$) (Multimesureur Lemouzy).

Nous n'avons mesuré le déphasage qu'avec des cellules à électrodes solides. Il est possible dans les meilleures conditions d'obtenir une précision supérieure au degré de 10^4 à 20 Hz et de l'ordre de 5 à 10^0 jusqu'à 0,2 Hz.

Autre perfectionnement.

L'ensemble du montage peut être automatisé de la façon suivante :

— la source de polarisation continue est remplacée par un dispositif à lampes fournissant une tension linéairement croissante avec le temps [30];

— on enregistre V'' aux bornes de la cellule et la tension de sortie du phasemètre, respectivement proportionnelles au module de Z et au déphasage.

MESURE EN TRÈS BASSE FRÉQUENCE.

Ce même dispositif peut aussi fonctionner en très basse fréquence, en utilisant un générateur TBF (CRC GB 64), qui permet de descendre jusqu'à 0,005 Hz en fournissant un signal sinusoïdal, rectangulaire ou en dents de scie.

L'intensité et la tension alternative sont alors enregistrées à l'aide d'un appareil à courant continu (Méci type Speedomax) à faible inertie. Nous avons vérifié qu'il pouvait suivre une tension alternative de quelques millivolts jusqu'à 2 Hz. Nous pouvons faire ainsi un recoupement dans une faible bande de fréquences entre les résultats de cette méthode et la mesure directe avec les voltmètres ordinaires. Des mesures du module de l'impédance jusqu'à 0,005 Hz ont ainsi été rendues possibles.

Le déphasage, très difficilement mesurable à ces fréquences, n'est déterminé, avec une précision de 5 à 10 %, qu'au-dessus de 0,2 Hz avec le phasemètre Peekel.

Nous ferons remarquer pour l'instant que la possibilité de mesurer, en aussi basse fréquence, la tension alternative aux bornes de la cellule d'électrolyse, ne postule pas que nous puissions donner au rapport $\frac{V''}{i_{\sim}}$, que nous avons encore appelé impédance par analogie, le même sens qu'aux fréquences habituelles.

3,24 **Autres montages.**

Comme nous ne rapporterons pas ici de mesures faites avec ces appareillages, nous rappellerons simplement pour mémoire que nous disposons dans la gamme des fréquences plus élevées :

— d'un dispositif à courant alternatif constant, pour mesurer le module de l'impédance et le déphasage entre le courant et la tension, par tracé sur un oscillographe d'une courbe de LISSAJOUS, entre 0,2 et 200 KHz environ [31];

— d'une méthode de mesure des composantes de l'impédance, entre 20 et 1 500 MHz, à l'aide d'un admittancemètre (G.R. 1602 B), utilisant la technique des lignes coaxiales. Nous avons déjà décrit en détails par ailleurs son principe, ainsi que les schémas du circuit de mesure et de la cellule spéciale d'électrolyse, ayant la forme d'un condensateur cylindrique s'adaptant sur les lignes [32].

DEUXIÈME PARTIE

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

IMPÉDANCE D'UNE CELLULE POLAROGRAPHIQUE A ÉLECTRODE A GOUTTE DE MERCURE

Les auteurs [4 à 14] que nous avons cités se sont surtout attachés à la mesure du courant différentiel pendant la décharge, sans chercher à atteindre l'impédance faradique de la réaction à l'électrode.

Nous pensons qu'un examen complet de l'impédance de la cellule, doit permettre d'éclaircir certaines ambiguïtés relevées dans la littérature et de mieux comprendre l'importance de paramètres comme l'amplitude ou la fréquence du signal sinusoïdal superposé et la cinétique de la réaction.

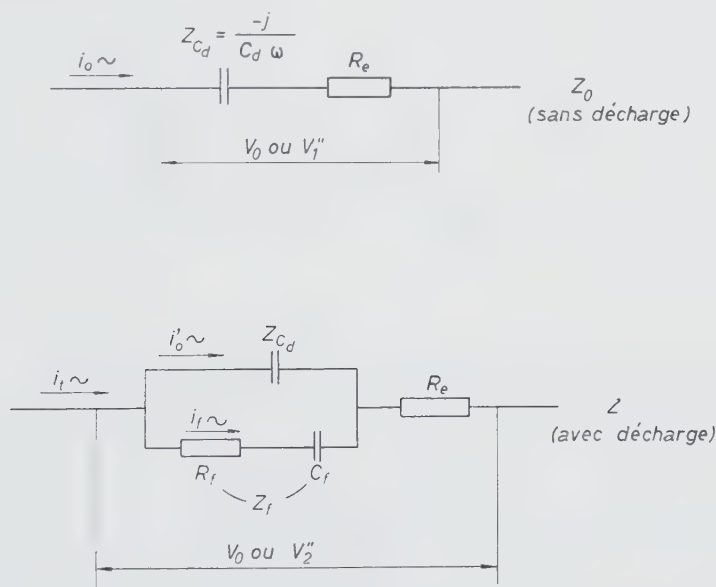


Fig. 6. — Schémas représentatifs de l'impédance de la cellule, avec et sans décharge (électrode à goutte).

Nous étudierons tout d'abord l'impédance Z_0 en absence de décharge, puis l'impédance Z , quand vient s'ajouter une impédance faradique de réaction Z_f .

Nous avons résumé (fig. 6) pour la compréhension du texte les principales notations utilisées dans ce chapitre. Sans décharge, l'impédance apparente mesurée Z_0 peut être représentée par la résistance R_e de l'électrolyte en série sur la capacité C_d de la double couche; nous justifierons cette représentation par la suite.

La décharge se traduit par l'apparition d'une impédance faradique Z_f , en parallèle sur C_d . Z_f est à son tour décomposable en une résistance R_f et une capacité C_f en série.

Le courant sinusoïdal total $i_{t\sim}$ se partage en deux courants $i'_{0\sim}$ et $i_{f\sim}$ traversant respectivement C_d et Z_f . La tension aux bornes de la cellule est égale à $V_{2\sim} = Z \cdot i_{t\sim}$.

Dans la méthode à courant alternatif constant, $i_{t\sim}$ est maintenu égal à $i_{0\sim}$ au cours des deux électrolyses; on mesure $V''_{1\sim}$ et $V''_{2\sim}$. Au contraire, à tension constante, on mesure $i_{0\sim}$ et $i_{t\sim}$, en fixant la tension sinusoïdale V_0 aux bornes d'une résistance pure du circuit ou mieux aux bornes de la cellule au maximum de volume de la goutte au demi-palier.

4,1

IMPÉDANCE DE LA DOUBLE COUCHE

On sait depuis longtemps que la couche ionique, qui se forme lors de la polarisation d'une électrode, provoque l'apparition d'une capacité C_d . Mais celle-ci est encore mal connue, car il n'est pas possible à l'heure actuelle de déterminer avec précision la surface réelle de l'électrode, ainsi que l'épaisseur « e » et la permittivité « ϵ » de la couche. En effet les mesures physiques qu'il serait possible de suggérer conduisent toutes à une valeur globale du paramètre dans la cellule et non à sa valeur au niveau même de l'électrode. Des progrès récents ont toutefois été enregistrés dans ce domaine. Ainsi, avec la méthode de mesure de l'impédance en très haute fréquence que nous avons rappelée, nous avons pu montrer que la permittivité des bains de polissage électrolytique à base d'ions ClO_4^- variait avec la polarisation et était voisine de quelques unités [32], [33].

Pour une électrode à goutte de mercure, la capacité varie avec la tension électrocapillaire. Aussi définit-on la capacité statique C_s comme le rapport de la charge Q par unité de surface au potentiel E_c calculé à partir de celui du maximum de la couche d'électrocapillarité (point iso-électrique) :

$$(4,1) \quad C_s = - \frac{Q}{E_c},$$

et la capacité différentielle C_d , qui est la vitesse du changement de charge en fonction du potentiel,

$$(4,2) \quad C_d = - \frac{dQ}{dE}.$$

Comme $dE = -vdt$, v étant la vitesse de polarisation :

$$(4,3) \quad C_d = + \frac{1}{v} \frac{dQ}{dt} = \frac{1}{v} i_{\text{cap}},$$

où $\frac{dQ}{dt} = i_{\text{cap}}$ est le courant de capacité par unité de surface.

Avec une électrode à goutte, on peut ainsi calculer directement C_d , à partir de la pente du courant résiduel de l'électrolyte de base, puisque celui-ci est pratiquement constitué par le courant de charge de la capacité de la double couche. On peut aussi le faire en mesurant l'impédance Z_0 de la cellule. Ces mesures ont été faites pour des solutions KCl 0,1 N par FRUMKIN [34] et GRAHAME [15] en mesurant l'impédance à 1 000 Hz.

Nous avons repris ces expériences, non plus à 1 000 Hz seulement, mais en faisant varier la fréquence. Avec le montage à tension alternative constante (*fig. 4*), nous avons mesuré le module $|Z_0|$ de l'impédance apparente d'une cellule à électrode à goutte pour une solution KCl 0,1 N. On obtient les résultats de la *figure 8* (en traits interrompus longs).

De chaque côté du point iso-électrique, situé dans cette solution à $-0,5$ V d'après nos mesures [32], on observe l'existence d'un palier plus ou moins net, aussi bien pour C_d (*fig. 7*) que pour $|Z_0|$ (*fig. 8*). Ce résultat se conserve en-dessous de 3 000 Hz. A 200 Hz par exemple, le premier palier est visible entre $-0,3$ et $-0,45$ V, le second de $-0,8$ à $-1,6$ V.

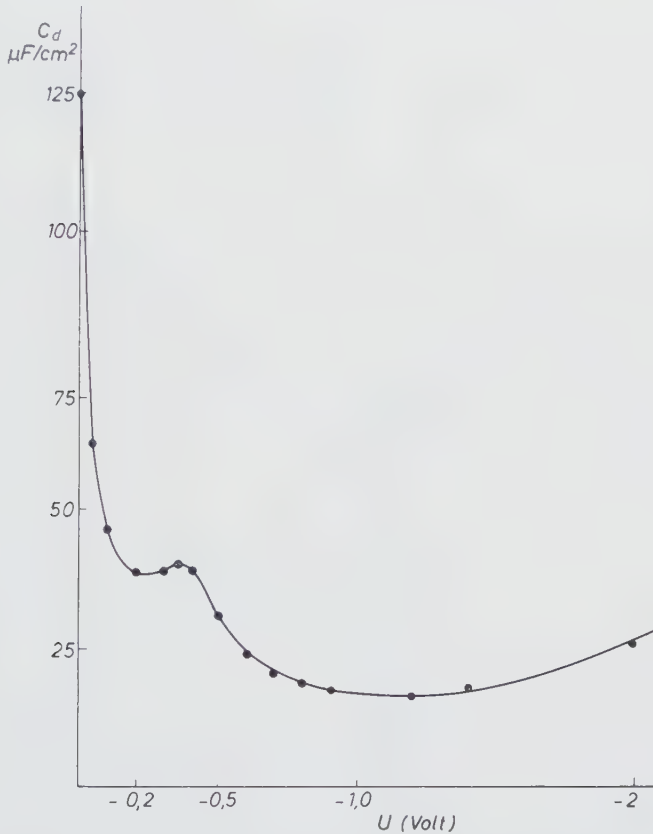


Fig. 7. — Capacité de la double couche à l'électrode à goutte de mercure d'après GRAHAME [15].
Solution KCl 0,1 N.

Différentes interprétations ont été données pour ces deux paliers [15] et [35]. Nous rappelons que E. DARMOIS a montré que les anions Cl^- adsorbés quand le mercure est chargé positivement sont moins hydratés que les ions H^+ fixés quand la charge est négative [24]. Il en résulte une différence du nombre d'ions par unité de surface, donc de l'hydratation et de la permittivité ϵ de la couche. Sur un palier horizontal de $|Z_0|$, le rapport ϵ/ϵ reste à peu près constant. Ne connaissant pas la permittivité de la couche, on ne peut toutefois pas en déduire son épaisseur, bien que toute l'impédance de la cellule soit effectivement située au niveau de la petite électrode.

Les mesures précédentes, à tension alternative constante, sont surtout qualitatives, mais indiquent cependant, en première approximation, que C_d est indépendant de la fréquence entre 5 000 et 200 Hz.

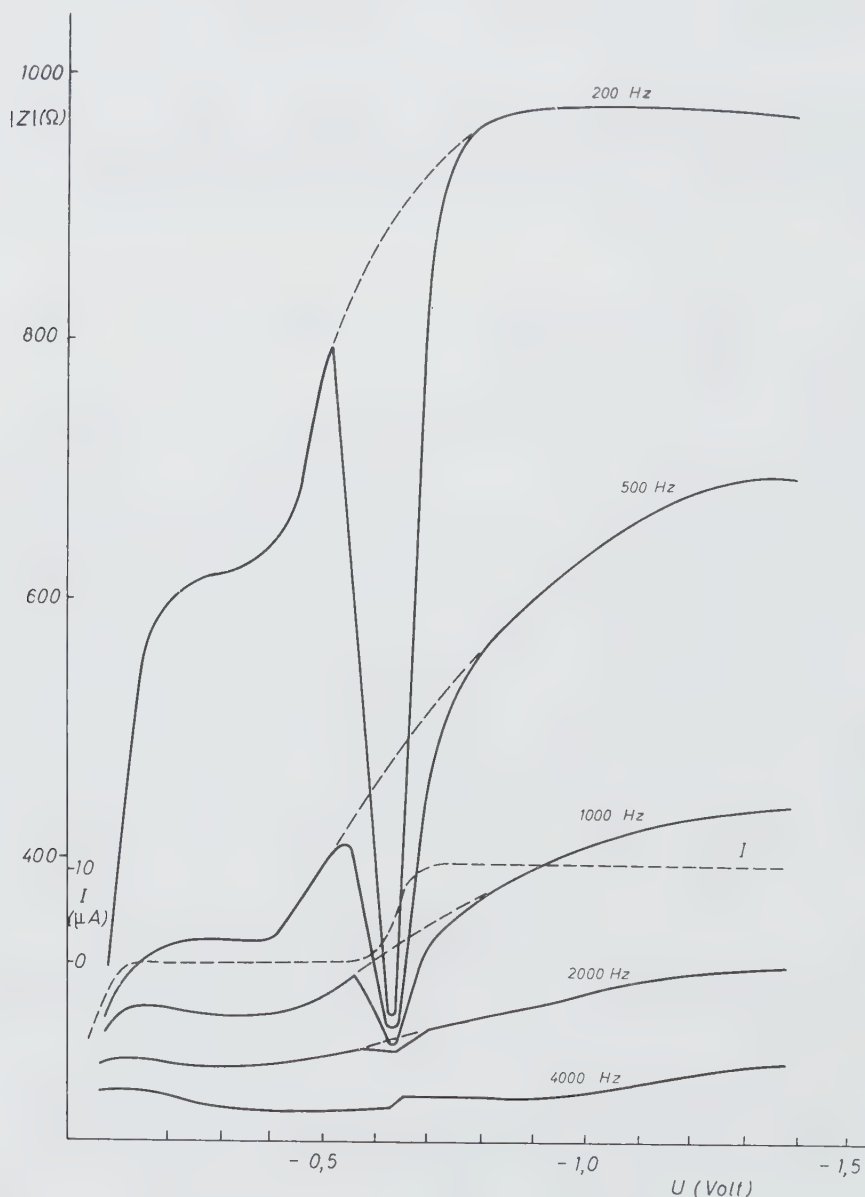


Fig. 8. — Module de l'impédance à l'électrode à goutte de mercure (méthode à V_{eff} constant), à différentes fréquences.
Solution CdSO_4 $1,25 \cdot 10^{-3}$ M/l, KCl 0,1 N privée d'air.
(En traits discontinus et longs, l'impédance avec l'électrolyte de base).

La méthode à courant alternatif constant confirme ce résultat avec une meilleure précision. En portant Z_0^2 en fonction de $1/\omega^2$, on obtient une droite, dont la pente permet de calculer C_d et dont l'ordonnée à l'origine est égale à R_e^2 , suivant la relation :

$$(4,4) \quad Z_0^2 = R_e^2 + \frac{1}{(C_d \omega)^2}.$$

On constate que C_d ne dépend que du potentiel E et est indépendant de la fréquence, ainsi que de l'amplitude du signal sinusoïdal dans l'intervalle 0 à 100 μA . R_e varie très faiblement avec le potentiel. A titre d'exemple pour une solution KCl 0,1 N à 25° C, on obtient les résultats ci-après [36] (tabl. I).

TABLEAU I
Impédance d'une cellule à électrode à goutte
Solution KCl 0,1 N à 25° C
(Méthode à courant alternatif constant)

E	C_d	R_e
	(μF)	(Ω)
Premier palier de $ Z_0 $	1,4	210
— 0,62 V ($E_{1/2}$ Cd^{++})	0,77	240
Deuxième palier de $ Z_0 $	0,56	280

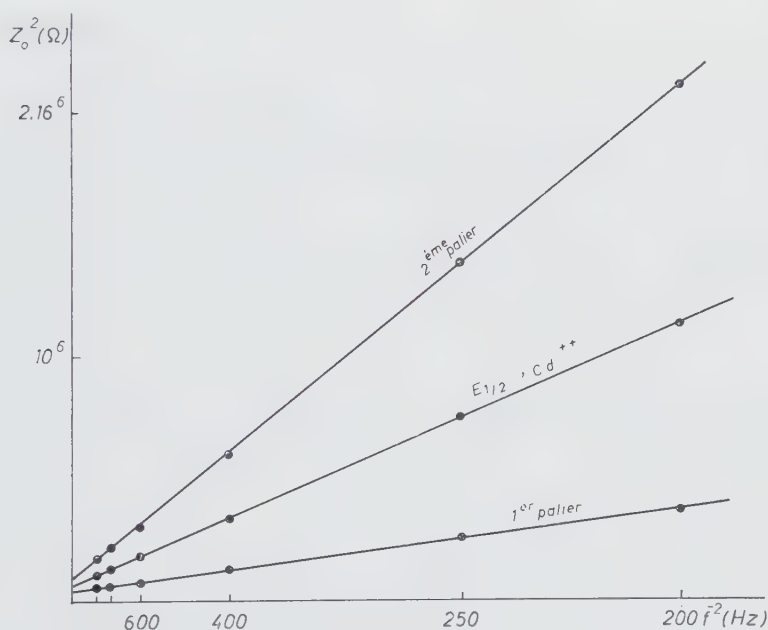


Fig. 9. — Représentation de la fonction $|Z_0|^2 = f^0\left(\frac{1}{f^2}\right)$, à différents potentiels (I_{eff} constant).

Solution KCl 0,1 N. La pente de chaque droite est égale à $\frac{1}{4\pi^2 C_d^2}$

4,2

IMPÉDANCE FARADIQUE

Nous avons déjà signalé que l'impédance apparente de la cellule passe par un minimum au voisinage du potentiel de demi-palier de la réaction. La décharge du cadmium en solution KCl 0,1 N nous fournit un exemple caractéristique de ce phénomène (fig. 8, en traits pleins au voisinage de $E_{1/2}$).

On retrouve facilement de — 0,3 à — 0,5 V et de — 0,8 à — 1,8 V les deux paliers déjà observés dans l'étude de $|Z_0|$. On aperçoit en outre le minimum de $|Z|$, dont le potentiel coïncide parfaitement avec le potentiel $E_{1/2}$ de la vague polarographique.

$|Z_0|$ étant indépendant de l'amplitude du signal alternatif, on peut admettre que $|Z_{Cd}|$ n'est pas modifié par l'existence d'une impédance faradique $|Z_f|$ en parallèle. La variation de $|Z|$ au potentiel $E_{1/2}$ ne peut donc être attribuée qu'à l'existence d'un minimum de $|Z_f|$.

Les relations entre les impédances dans la cellule sont toutefois de peu d'utilité pour la connaissance de $|Z_f|$, puisque nous ignorons le déphasage entre le courant faradique et la tension. La méthode de BREYER, basée sur la mesure du courant différentiel, c'est-à-dire sur le calcul de $|Z|$, plutôt que sur celui de $|Z_f|$, ne s'attache pas en fait à séparer $|Z_f|$. Pour l'approfondir, nous pouvons donc pour l'instant examiner l'impédance apparente $|Z|$. Nous étudierons successivement :

- l'influence de la résistance extérieure sur l'impédance de la cellule;
- le rôle de la fréquence et de l'amplitude du signal superposé;
- le rôle de la cinétique de la réaction et de la diffusion.

4,21 Influence de la résistance extérieure en série avec l'impédance de la cellule.

Les utilisateurs du montage de BREYER et GUTMANN ont constaté que le courant différentiel variait avec l'impédance extérieure en série avec la cellule [11], [12].

Nous avons repris cette question avec le montage à tension alternative constante (fig. 4), en ajoutant à ce schéma une résistance variable R , en série avec la cellule dans le circuit alternatif. La tension alternative constante V_0 était fixée aux bornes de la résistance ρ_0 de 10 Ω , et la valeur de $Z_{1/2}$ mesurée à l'instant où le volume de la goutte, était maximal. (Décharge de l'ion cadmium, $C = 1,25 \cdot 10^{-3}$ M/l, en solution KCl 0,1 N, à 25° C, $E_{1/2} = -0,64$ V.)

On constate alors effectivement que l'impédance apparente de la cellule varie avec la résistance extérieure R , comme en témoigne le tableau II, établi pour une tension efficace de 20 mV, 120 Hz, aux bornes de ρ_0 . Mais on s'aperçoit également, par une mesure directe de la tension alternative V_{cell} aux bornes de la cellule, que celle-ci varie aussi avec R , comme il fallait s'y attendre.

TABLEAU II

R	$V_{cell\ 1/2}$	$ Z _{1/2}$ apparent
(Ω)	(mV)	(Ω)
50	16	246
150	12	222
550	6,3	230
1 050	4,2	220
2 250	3,8	200

Quand varie la résistance extérieure, la cellule n'est donc ni parcourue par un courant alternatif constant, ni soumise à une tension constante. Dans le montage de BREYER, R varie même au cours du polarogramme, puisque le potentiomètre P de polarisation continue est en série avec la cellule dans le circuit alternatif.

En reprenant la même expérience, mais en fixant V_0 non plus aux bornes de ϵ_0 , mais à celles de la cellule, au maximum de volume de la goutte on constate, que $|Z|_{1/2}$ ne varie plus avec R que de 1 à 2 Ω dans les limites de l'erreur expérimentale.

Il importe donc de fixer avec précision, soit le courant, soit la tension du signal superposé. L'expérience prouve qu'il est plus facile de contrôler l'intensité, en raison des variations brutales de l'impédance pendant la vie d'une goutte de mercure. Le problème est plus simple avec une électrode solide et on peut choisir la méthode à tension constante, qui conduit à une interprétation plus compréhensible du courant différentiel.

4,22 Influence de la fréquence.

Nous allons essayer, à partir de l'étude de l'impédance de la cellule en fonction de la fréquence, d'apporter quelques renseignements sur le comportement de chaque élément du schéma représentatif de la cellule.

Nous utiliserons tout d'abord le montage à tension constante, en fixant celle-ci aux bornes de la cellule au maximum de volume de la goutte :

— on mesure l'impédance apparente $|Z_0|$ de la cellule ne contenant que l'électrolyte de base, KCl 0,1 N à 25° C. La tension reste fixée au potentiel de demi-palier de la décharge à étudier;

— on effectue ensuite la mesure de $|Z|$ pendant la décharge, dans les mêmes conditions de polarisation. La pente $\theta = \partial E / \partial I$ est calculée à l'aide du polarogramme enregistré;

— on calcule le courant différentiel $i_{D\sim} = i_{t\sim} - i_{0\sim}$, suivant la méthode de BREYER et GUTMANN.

L'évolution de ces éléments en fonction de la fréquence est fournie, à titre d'exemple, pour la décharge du cadmium (tabl. III).

TABLEAU III
Calcul du courant différentiel i_D

Décharge $\text{Cd}^{++} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$, $C = 1,25 \cdot 10^{-3}$ M/l, KCl 0,1 N
Tension alternative constante aux bornes de la cellule = 80 mV
 $E_{1/2} = -0,62$ V

f	$ Z_0 $	$i_{0\sim}$	$ Z $	$i_{t\sim}$	$i_{D\sim} = i_{t\sim} - i_{0\sim}$	θ
(Hz)	(Ω)	(μA)	(Ω)	(μA)	(μA)	(Ω)
Sans alternatif	—	—	—	—	—	14 800
10 000	163	490	163 ± 1	490	0	16 200
5 000	165	485	165	485	0	16 200
2 000	182	442	184	434	— 8	16 850
1 000	251	318	202	396	+ 78	17 600
500	401	199	234	342	143	22 100
250	660	121	315	254	133	28 100
120	870	92	400	200	108	30 500

L'examen d'autres résultats semblables nous montre que, pour chaque ion, il existe une fréquence, au-dessus de laquelle $|Z|$ et $|Z_0|$ sont confondus et sensiblement constants, tandis qu'en dessous $|Z_0|$ est toujours supérieur à $|Z|$.

Cela signifie qu'au-dessus de cette fréquence, l'impédance apparente de la cellule n'est pas modifiée par la décharge, autrement dit que $1/|Z_f|$ est alors négligeable devant $C_d \omega$.

En portant le courant différentiel ainsi obtenu en fonction de l'inverse de la racine carrée de la fréquence, on constate que $i_{D\sim}$ présente un maximum vers 500 Hz (fig. 10).

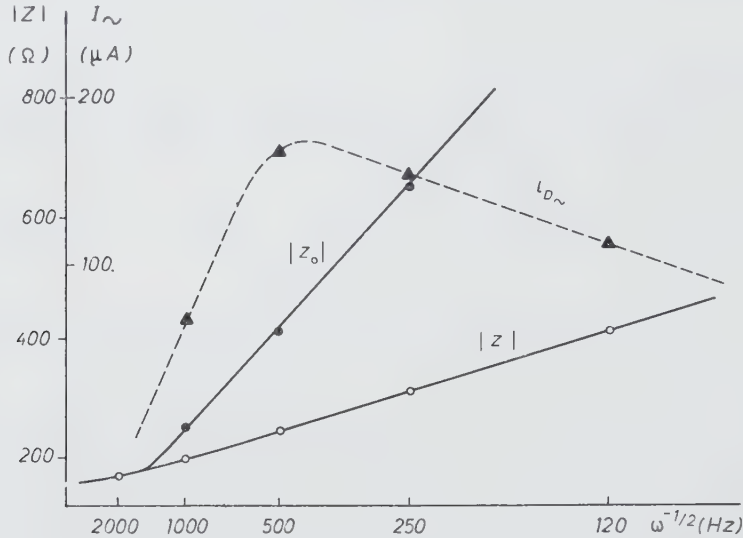


Fig. 10. — Valeurs de $|Z|$, $|Z_0|$ et du courant différentiel au demi-palier en fonction de la fréquence ($V_{eff} = 80$ mV) (électrode à goutte).
Solution $CdSO_4$ $1,25 \cdot 10^{-3}$ M/l, KCl 0,1 N privée d'air.

Il existe donc un minimum de l'impédance apparente, et aussi de $|Z_f|$, puisque $|Z_{Ca}|$ est toujours une fonction croissante en $\omega^{-1/2}$.

Quelle signification peut-on donner à ce maximum de $i_{D\sim}$ observé par différents auteurs, qui ont en outre remarqué que sa fréquence dépendait de la résistance extérieure à la cellule et qu'il pouvait ne pas apparaître pour certains ions [11], [12]?

Les deux impédances en parallèle ont pour expression :

$$(4,5) \quad |Z_f|^2 = \theta^2 + \frac{2\theta h}{\omega^{1/2}} + \frac{2h^2}{\omega};$$

$$(4,6) \quad |Z_{Ca}| = \frac{1}{C_d \cdot \omega}.$$

On voit clairement qu'aux fréquences élevées, $|Z_f|$ tend vers θ et que l'impédance apparente est équivalente à $|Z_{Ca}|$, compte tenu des valeurs de θ données au tableau III. Inversement, comme $|Z_{Ca}|$ est toujours d'un ordre supérieur à $|Z_f|$ en ω^{-1} , $|Z|$ n'est équivalent à $|Z_f|$ qu'en basse fréquence.

Posons $x = \omega^{1/2}$ et prenons la dérivée de Z_f^2 par rapport à x .

$$(4,7) \quad \frac{dZ_f^2}{dx} = 2 \cdot \theta \cdot \frac{d\theta}{dx} + \frac{2h}{x} \frac{d\theta}{dx} - \frac{2\theta h}{x^2} - \frac{4h^2}{x^3}.$$

Si nous supposons que la pente au demi-palier est indépendante de la fréquence, $\frac{d\theta}{dx} = 0$. Nous nous réservons d'expliquer cette hypothèse un peu plus loin et de montrer pourquoi, les résultats du tableau III n'y satisfont pas. On peut alors écrire la condition pour qu'il existe un extremum de Z_f^2 :

$$(4,8) \quad \frac{dZ_f^2}{dx} = -\frac{2 \cdot \theta \cdot h}{x^2} - \frac{4h^2}{x^3} = 0,$$

d'où :

$$(4,9) \quad x_M = -\frac{2h}{\theta}.$$

Cette valeur x_M est calculable à partir de l'équation de la courbe courant-tension (2,21) et des relations (2,5) et (2,30) donnant h et θ . On obtient :

$$(4,10) \quad x_M = \frac{k_s}{(2D_0)^{1/2}} \cdot \exp \frac{-\alpha nF(E - E_0)}{RT}.$$

En rapprochant cette expression des relations (2,39 a, b), on constate que x_M partage précisément la bande de fréquences en deux domaines, où la diffusion et la cinétique jouent chacune un rôle prépondérant :

- $\omega^{1/2} > x_M$. L'impédance faradique est imposée par la vitesse de la réaction et tend vers θ quand la fréquence augmente;

- $\omega^{1/2} < x_M$. $|Z_f|$ est contrôlée par la diffusion. Pour qu'on puisse l'assimiler à une impédance de diffusion pure, il faut cependant descendre bien en dessous de x_M . Pour qu'en outre l'impédance apparente soit confondue avec $|Z_f|$ et à son tour linéaire en $\omega^{-1/2}$, il faut opérer encore plus bas en fréquence, de façon que $1/|Z_{Cs}|$ soit négligeable devant $1/|Z_f|$. Nous sommes en fait limités par les oscillations du courant dues au développement et à la chute des gouttes de mercure, si bien que nous ne pouvons, avec cette électrode, atteindre un domaine de fréquences où l'impédance apparente soit rigoureusement égale à $|Z_f|$ et linéaire en $\omega^{-1/2}$.

F. BREYER et A. KALYANASUNDARAM [11], [12] ont signalé qu'avec leur montage, la fréquence du maximum du courant différentiel dépendait de la résistance extérieure à la cellule. Nous avons déjà discuté ce problème et montré qu'il ne fallait pas traduire en variations de l'impédance une instabilité de l'amplitude ou de la tension alternative aux bornes, inhérente à la constitution du montage.

Nous discuterons plus longuement l'hypothèse que la pente au demi-palier $\frac{1}{\theta}$ est indépendante de la fréquence, parce qu'elle semble en contradiction avec l'expérience (tabl. III) et que l'expression simple de x_M repose en fait sur elle.

Pour cela, nous avons été amenés à étudier simultanément l'influence de l'amplitude et de la fréquence du courant alternatif superposé sur l'impédance et la pente de la vague polarographique au demi-palier. Cette étude a été faite au moyen du montage à courant alternatif d'amplitude constante (cf. 3,23), qui permet de faire varier aisément les deux paramètres du signal.

La figure 11 résume les résultats obtenus en ce qui concerne l'évolution de la pente $\frac{1}{\theta}$. On voit qu'il est possible de superposer un signal de fréquence donnée, sans modifier $\frac{1}{\theta}$, à condition que l'amplitude ne dépasse pas une certaine valeur. Le taux limite, qu'on pourrait ainsi définir comme le rapport admissible de l'amplitude du signal superposé au courant de diffusion est d'autant plus élevé que la fréquence est plus haute.

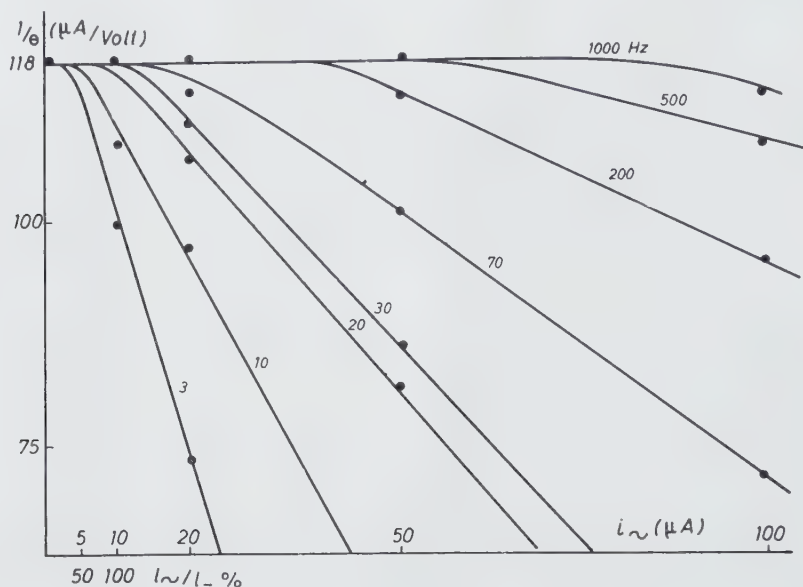


Fig. 11. — Pente $1/\theta$ de la caractéristique courant-tension au demi-palier, en fonction de l'amplitude et de la fréquence du signal superposé (électrode à goutte).
Solution CdSO_4 $1,25 \cdot 10^{-3}$ M/l, KCl 0,1 N (sur chaque courbe est portée la fréquence).

Nous avons à dessein mené cette étude, bien au-delà du taux de 100 %, pour être en mesure de généraliser nos conclusions aux vagues de diffusion les plus faibles.

L'impédance apparente de la cellule au demi-palier suit une loi semblable (fig. 12), comme il fallait s'y attendre, d'après la signification de θ dans l'expression de l'impédance faradique.

$\frac{1}{\theta}$ étant proportionnel à la vitesse de la réaction, cela signifie que le courant alternatif intervient pour modifier directement la cinétique du phénomène, d'autant plus que la fréquence est plus basse ou l'amplitude plus élevée.

L'hypothèse $\frac{d\theta}{dx} = 0$, sur laquelle repose le calcul de k_s à partir de la fréquence du maximum du courant différentiel, impose donc des conditions très strictes quant à l'amplitude du signal superposé, puisque la fréquence apparaît comme le paramètre significatif. Faute desquelles, le courant alternatif cesse d'être un instrument de mesure et perturbe le phénomène d'électrolyse.

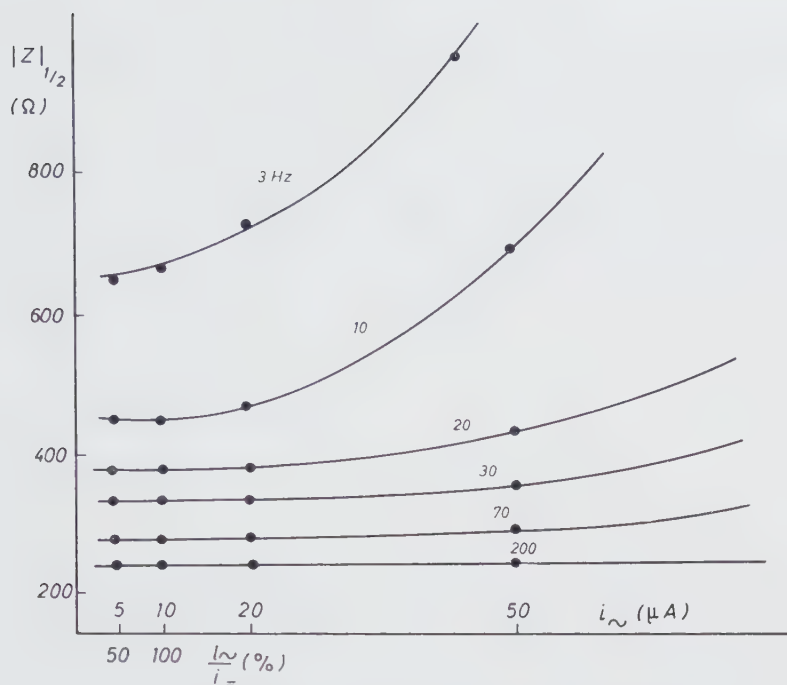


Fig. 12. — Module de l'impédance apparente au potentiel de demi-palier, en fonction de l'amplitude et de la fréquence du signal superposé (électrode à goutte).
Solution CdSO_4 $1,25 \cdot 10^{-3}$ M/l, KCl 0,1 N.

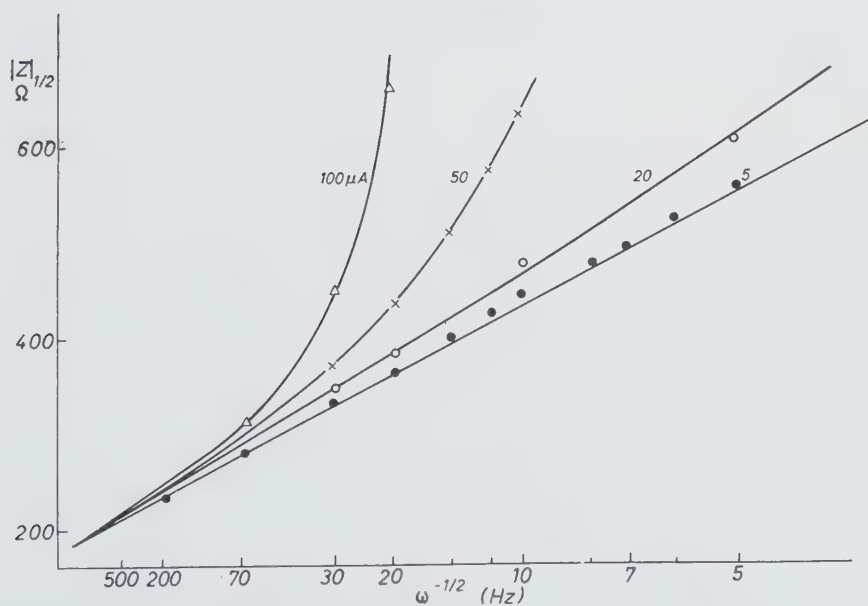


Fig. 13. — Écarts à la loi de WARBURG, quand varie l'amplitude du signal superposé (électrode à goutte).
Solution CdSO_4 $1,25 \cdot 10^{-3}$ M/l, KCl 0,1 N.

On peut montrer cet effet, en portant $|Z|_{1/2}$ en fonction de $\omega^{-1/2}$. On constate que les points expérimentaux s'écartent d'autant plus de la loi linéaire de WARBURG, que l'amplitude du signal alternatif superposé est plus grande (fig. 13).

On peut noter que les modifications de la pente au point d'inflexion de la vague ont déjà été observées par M^{me} FOURNIER [13]. T. KAMBARA et I. TACHI [37], [38] ont aussi démontré qu'en présence d'une tension sinusoïdale cette pente était toujours plus faible. Mais ni les uns ni les autres n'ont montré que le phénomène provenait d'une modification profonde du mécanisme de la réaction sous l'effet du courant alternatif, comme l'ont mise en évidence les mesures simultanées de $\theta_{1/2}$ et $|Z|_{1/2}$.

De cet ensemble et surtout de la figure 11, on peut dégager les conditions d'amplitude et de fréquence que doit remplir le signal superposé, pour satisfaire à la relation $d\theta/dx = 0$, nécessaire pour que les mesures d'impédance aient un sens.

D'après les tensions aux bornes et les impédances indiquées dans la plupart des publications, ces conditions sont rarement remplies.

Malgré cette amélioration, la détermination de k_s , à partir du maximum du courant différentiel reste précaire. Celui-ci n'est pas en effet rigoureusement égal au courant faradique, puisque nous ne connaissons pas le courant traversant réellement C_d pendant la décharge. La meilleure méthode, en théorie, pour atteindre k_s , consiste à déterminer R_f et C_f . Pour cela il est nécessaire soit de mesurer directement les composantes R et C de l'impédance de la cellule, avec et sans décharge, soit le déphasage entre le courant et la tension.

Les difficultés sont essentiellement expérimentales. On ne peut en effet utiliser un pont d'impédance ou un phasemètre pour ces mesures, quel que soit le dispositif d'amortissement, car à chaque goutte le courant est interrompu et l'impédance ainsi que le déphasage modifiés dans de trop grandes limites. C'est pourquoi nous avons envisagé de remplacer cette électrode par une micro-électrode de platine. Nous exposerons au cours des chapitres suivants la mise au point de celle-ci ainsi que les résultats des mesures d'impédance.

4,23 Influence de la vitesse de réaction.

Les remarques que nous avons faites sur la détermination de la constante de vitesse k_s indiquent par avance qu'il est aussi délicat de séparer les ions suivant leur vitesse de réaction, à partir d'une mesure du courant différentiel ou de l'impédance au demi-palier.

En s'en tenant à l'opinion généralement admise que la décharge des ions métalliques Cd^{++} , Tl^+ , Pb^{++} , Zn^{++} , est rapide à l'électrode à goutte, l'impédance faradique ne devrait alors comporter que des termes de diffusion en $\omega^{-1/2}$, sans intervention du terme en $1/k_s$ (2,37), (2,38). Cela n'est exact qu'à une fréquence d'autant plus basse que k_s est plus faible, c'est-à-dire la réaction plus lente. On peut alors en général admettre, en première approximation, que $|Z|$ est équivalent à $|Z_f|$.

Pour les ions précédents, en solution aqueuse KCl 0,1 N, l'impédance apparente aux différents demi-paliers, ne varie linéairement avec $\omega^{-1/2}$, qu'en dessous d'une fré-

quence de plus en plus basse pour Ti^+ , Pb^{++} et Cd^{++} , Zn^{++} (fig. 14) [36], [39]. Cela signifie que la constante de vitesse k_s diminue du thallium au zinc. Cet ordre correspond assez bien à ce qu'on sait d'une échelle approximative des vitesses de décharge de ces ions [9], [18], [37].

On constate également sur cette figure que l'impédance apparente de la cellule est une fonction décroissante de la concentration, conformément à la variation du minimum de l'impédance faradique avec ce paramètre prévue au second chapitre (§ 2,6). Il faut toutefois noter que cette mesure n'est pas quantitative, car $|Z|$ n'est pas proportionnel à $1/C$ comme C_f .

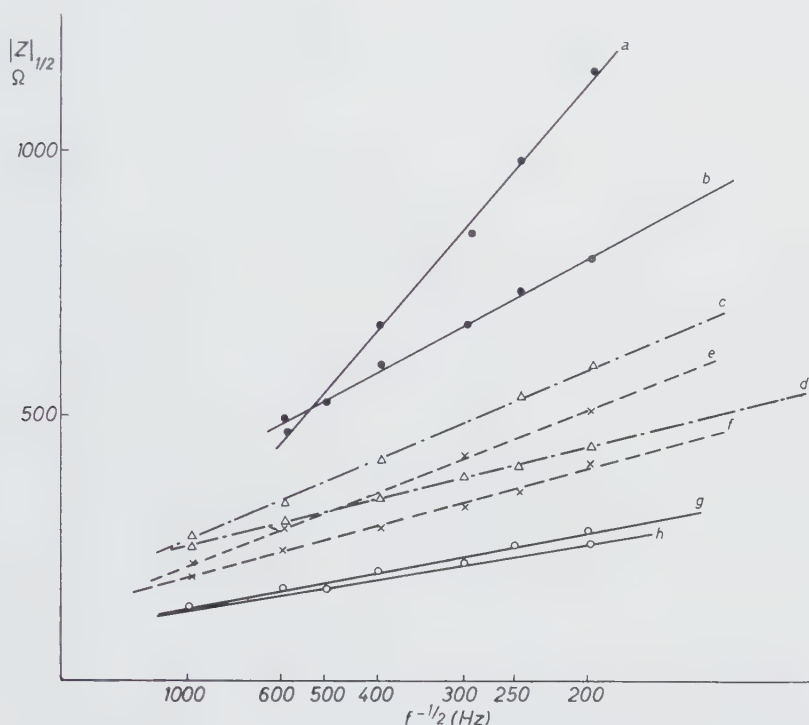


Fig. 14. — Influence de la cinétique de la décharge sur le module de l'impédance au demi-palier (électrode à goutte).
($I_{\text{eff}} = 5 \mu\text{A}$) électrolyte de base KCl 0,1 N.

(a, b)	ZnSO_4	N / 5 000,	N / 2 000,	$E_{1/2} = -0,99 \text{ V}$
(c, d)	CdSO_4	N / 5 000,	N / 2 000,	$E_{1/2} = -0,62 \text{ V}$
(e, f)	TlCl	N / 5 000,	N / 2 000,	$E_{1/2} = -0,46 \text{ V}$
(g, h)	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	N / 5 000,	N / 2 000,	$E_{1/2} = -0,40 \text{ V}$

Si la vitesse de la réaction diminue, comme l'impédance faradique augmente sans que $|Z_0|$ soit modifié, on voit que diminue très sensiblement la précision sur Z_f . Ceci explique que pour des ions, dont la décharge est lente, tels Zn^{++} ou Ni^{++} , on n'observe pas ou seulement un très faible maximum du courant différentiel, quand on opère avec une fréquence de quelques centaines d'hertz [5], [12], [37].

La cinétique de la réaction joue donc un très grand rôle non seulement sur la valeur de l'impédance faradique, mais aussi sur la précision de sa détermination elle-même. Elle impose en outre d'opérer à des fréquences d'autant plus basses que la réac-

tion est plus lente. Dans l'état actuel des dispositifs de mesure de l'impédance d'une cellule à électrode à goutte, il n'est malheureusement pas possible d'apporter plus de précisions que ces quelques indications sur les constantes de vitesse de réaction des différents ions.

Les chapitres suivants seront plus spécialement consacrés au remplacement dans toutes ces études de l'électrode à goutte de mercure par une micro-électrode de platine tournante.

ANALYSE POLAROGRAPHIQUE AVEC UNE MICRO-ÉLECTRODE DE PLATINE TOURNANTE

Les électrodes de platine, fixes ou tournantes, n'ont guère été utilisées en analyse, bien qu'elles présentent en plusieurs domaines, en particulier potentiels positifs, solutions non-aqueuses et électrolytes fondus, de réels avantages sur l'électrode à goutte de mercure.

Nous ferons un rapide historique de quelques essais effectués dans des conditions voisines de celles de la polarographie.

5.1 UTILISATION DES ÉLECTRODES DE PLATINE EN ANALYSE

Tout récemment, S. GLASSTONE et G. D. REYNOLDS [40], H. A. LAITINEN et I. M. KOLTHOFF [41] ont montré avec une électrode de platine en solution non agitée et désaérée, que le courant de diffusion était proportionnel à la concentration dans divers cas d'électroréduction et oxydation.

En général l'équilibre courant-tension était lent à s'établir et la reproductibilité mauvaise. Pour l'améliorer, on a proposé l'emploi de deux électrodes devenant cathode et anode à tour de rôle [42], [43], ainsi que l'utilisation d'une tension rectangulaire changeant continuellement de polarité [44]. L. B. ROGERS a montré qu'on obtient par enregistrement une vague présentant un maximum après la décharge, dès que la vitesse de polarisation est trop élevée pour que s'établisse un équilibre entre la diffusion et la décharge [45]. Ce pic disparaîtrait entre 50 et 60° C [46] ou avec une électrode tournante [45].

Dès 1905, W. NERNST et E. S. MERRIAM avaient du reste montré qu'une des meilleures façons d'améliorer la reproductibilité consistait à utiliser une telle électrode [47]. Leur dispositif, repris ensuite par H. A. LAITINEN et I. M. KOLTHOFF [48], L. B. ROGERS [45], D. J. FERRETS et C. S. G. PHILLIPS [49] se présentait comme un fil de platine de quelques millimètres, scellé perpendiculairement à l'axe d'une tige métallique servant à la fois de conducteur électrique et d'axe de rotation. La partie immergée devait être recouverte d'un vernis isolant et seule la partie utile de l'électrode était dénudée.

De nombreux chercheurs en ont réalisé depuis des variantes, soit par rotation du bécher contenant l'électrolyte [50] soit par agitation de la solution [51], [52], ou même par écoulement permanent du liquide dans un siphon contenant l'électrode [53], le principe mis en application restant toujours celui d'un mouvement relatif de la solution et de l'électrode.

Malgré ces essais, on ne possède encore qu'une connaissance empirique du rôle de l'état de surface, des vitesses de rotation et de polarisation, ainsi que des lois de la diffusion.

Dès 1954, nous avons utilisé, en collaboration avec K. HONDA [32], [54], une micro-électrode de platine tournante, pour l'étude de la réduction de divers ions métalliques simples et complexes et la mesure de l'impédance de la cellule pendant la décharge des ions argent en solution aqueuse NaNO_3 0,1 N [32].

Nous indiquerons les particularités de cette électrode et quelques exemples de décharge. En raison des divergences de la littérature, nous préciserons aussi le rôle des principaux paramètres sur le courant de diffusion et le potentiel de demi-palier. Nous reporterons au chapitre VII, l'étude de l'équation de la courbe courant-tension et de l'impédance faradique de la réaction $\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$.

5,2 DESCRIPTION DE L'ÉLECTRODE DE PLATINE TOURNANTE

Nous avons montré qu'il était préférable, pour éviter toute agitation de la solution, d'utiliser comme électrode un fil de platine, monté non pas horizontalement, mais dans le prolongement de l'axe de rotation [32], [54].

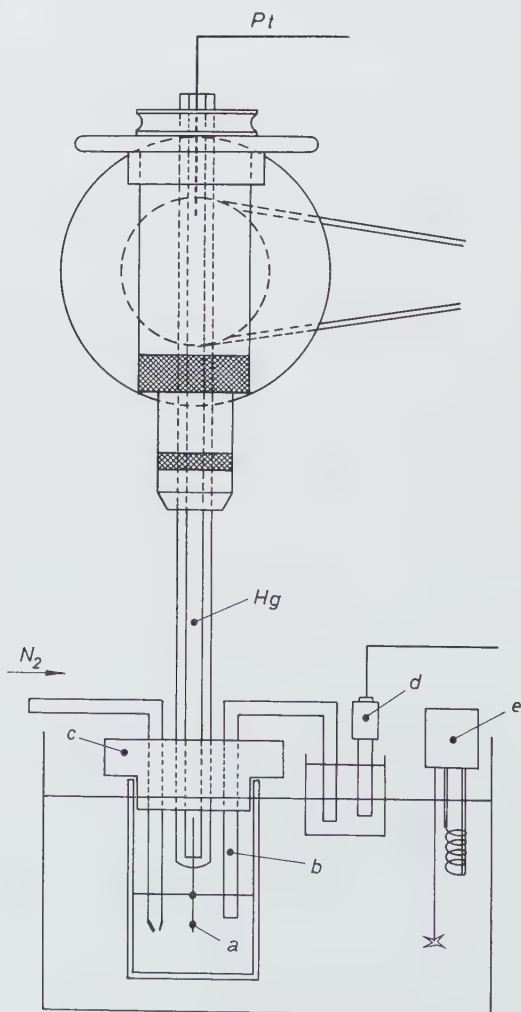


Fig. 15. — Dispositif de l'électrode tournante
a : électrode de platine tournante; b : pont d'agar-agar; c : bouchon en téflon; d : électrode au calomel; e : thermostat.

Le fil de platine ($\varnothing = 0,1$ cm) est scellé à l'extrémité d'une tige creuse de pyrex. Celle-ci est remplie de mercure de façon à assurer la liaison avec le circuit de polarisation. Sur l'électrode est soudée une perle de verre qu'il suffit de faire affleurer dans la solution pour que la longueur et l'aire immergées soient constantes ($l = 0,3$ cm, $A = 0,094$ cm²). Cette disposition évite tout contact tournant et l'immersion de vernis isolant dans la solution.

La tige de pyrex est fixée dans un mandrin, solidaire d'une poulie entraînée par un moteur de faible puissance, dont la vitesse de rotation est connue à 1 % près (*fig. 15*).

La cellule est placée dans un thermostat à 25° C, et pourvue d'un dispositif de barbotage d'azote.

5,3 PARTICULARITÉS DES ÉLECTRODES DE PLATINE

5,31 L'état de surface.

L'état de surface doit être aussi reproductible que possible, car celui-ci modifie vraisemblablement l'énergie d'activation de la réaction et joue un grand rôle dans l'établissement des potentiels.

Nous avons obtenu les meilleurs résultats en nettoyant l'électrode à l'acide nitrique concentré pendant deux ou trois minutes — sans dépasser cette durée pour éviter une oxydation éventuelle — et en rinçant ensuite à l'eau distillée. Pour contrôler un polarogramme par un second enregistrement consécutif, il suffisait en général d'imposer à l'électrode une polarisation anodique de quelques minutes à + 1,0 V environ, jusqu'à dissolution complète du métal déposé, sans nouveau nettoyage à l'acide.

Nous n'avons pas constaté qu'un polissage électrolytique du platine ait amélioré le polarogramme [54].

5,32 Décharge de l'hydrogène.

La surtension η de l'hydrogène sur le platine étant beaucoup plus faible que sur le mercure, la réaction :

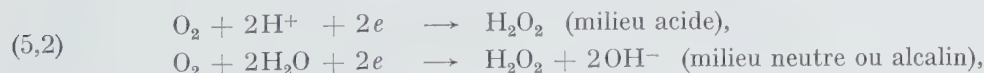


se produit à un potentiel assez bas. Pratiquement il faut utiliser un électrolyte de base très faiblement acide.

5,33 Réduction de l'oxygène.

Les électrodes de platine sont particulièrement sensibles à l'oxygène dissous, ce qui constitue la plupart du temps une gêne pour la détermination des autres ions.

Sa réduction donne naissance à deux vagues, correspondant, d'après H. A. LATINEN [41], successivement à un passage à l'état d'eau oxygénée, suivant les réactions :



et dans un second stade à l'état d'eau ou d'ion hydroxyle :



La première est toujours visible vers $-0,3$ V environ. On obtient des courants de diffusion très élevés (*fig. 16 a*). La vague ne présente pas de maximum et le palier de diffusion est le plus souvent masqué par la décharge de l'hydrogène (§ 5,42).

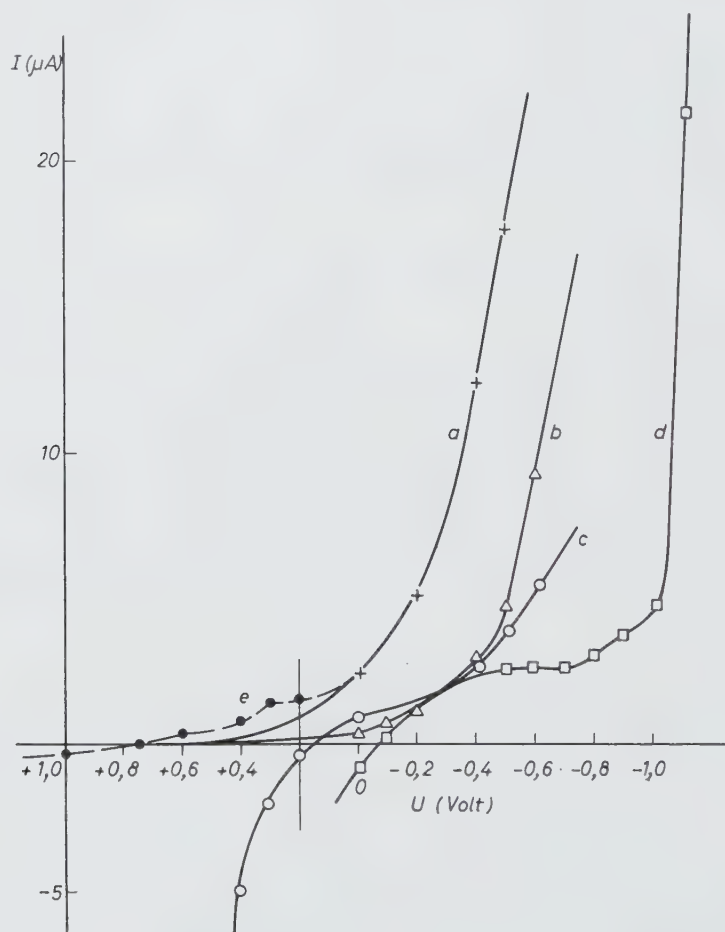


Fig. 16. — Courant résiduel à l'électrode de platine tournante $U = 800$ tr/mn; $v = 3$ mV/s; $T = 25^\circ\text{C}$
 (a) NaNO_3 0,1 N saturé d'air; (b) NaNO_3 0,1 N (barbotage d'azote 15 mn); (c) NaNO_3 0,1 N (sulfite 0,1 %);
 (d) NaOH 0,1 N (azote); (e) NaNO_3 0,1 N (azote).

En solution acide ou neutre, on n'observe jamais pour cette même raison, la seconde vague, quel que soit le moyen employé pour déplacer l'oxygène de la solution. Si par contre le pH de la solution est suffisamment élevé, on peut observer les deux vagues respectivement vers $-0,2$ et $-0,8$ V, comme le montre l'exemple de la *figure 16 d*, obtenu avec une solution NaOH 0,1 N.

Il est donc indispensable de déplacer l'oxygène dissous pour observer toute autre décharge cathodique. On peut effectuer cette opération par voie chimique ou physique.

Dans le premier cas, on utilise comme réducteur le sulfite de sodium. Il suffit d'ajouter à l'électrolyte 0,1 % en volume d'une solution aqueuse à 100 g par litre de $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, pour obtenir très rapidement le déplacement pratiquement total de l'oxygène (*fig. 16 c*). Mais on constate alors que :

1° le domaine d'utilisation de l'électrode de platine se trouve réduit du côté des potentiels positifs, par l'existence de la vague d'oxydation des ions SO_3^- , entre + 1,0 et + 0,2 V, suivant la concentration [55] (*fig. 16 c*).

2° certains ions, l'argent par exemple [54], peuvent former des complexes avec le sulfite et se décharger sous cette forme. La concentration du complexe diminue alors peu à peu dans la solution avec celle du sulfite, consommé pour réduire l'oxygène qui se dissout au fur et à mesure de l'expérience.

La seconde méthode, qui consiste à faire barboter un gaz inerte dans la solution, ne présente pas ces inconvénients. Aussi l'avons-nous retenue, bien qu'un peu moins efficace et rapide que le sulfite. Un courant d'azote, qualité « R », traverse la solution après purification des traces d'oxygène par passage dans une série de flacons laveurs contenant une solution potassique concentrée de pyrogallol. Après 15 à 20 mn, l'air est dans la plupart des cas suffisamment, mais non totalement déplacé, sans qu'on obtienne d'amélioration sensible au-delà de ce temps. La décharge de l'oxygène, très amoindrie, reste néanmoins visible sur le courant résiduel, mais ne gêne pas l'obtention de la décharge des ions dont le potentiel $E_{1/2}$ n'est pas trop négatif (*fig. 16 b et d*).

5,34 Oxydation de l'électrode.

En solution NaNO_3 0,1 N, dont l'air a été déplacé avec l'azote, on observe une légère vague cathodique entre + 0,5 et 0,0 V, qui n'apparaît que si l'électrode a été préalablement polarisée à un potentiel anodique supérieur à + 1,0 V pendant un temps assez long (*fig. 16 e*). Elle donne souvent lieu à un maximum.

En présence de sulfite suffisamment concentré, le même phénomène se présente, quel que soit le potentiel de départ du polarogramme. Si la concentration du sulfite diminue (dose initiale plus faible ou influence du temps), on n'observe plus cette vague que pour des potentiels de départ de plus en plus élevés.

L'existence et le potentiel de l'une ou l'autre de ces vagues apparaissent intimement liés à la valeur de la prépolarisation initiale.

I. M. KOLTHOFF et N. TANAKA, ont obtenu une vague cathodique semblable après avoir polarisé une électrode de platine assez longuement à un potentiel anodique, ou lui avoir fait subir une oxydation chimique énergétique [56]. Le traitement anodique nécessitait pour être efficace, un potentiel d'autant plus élevé que le pH de la solution était plus faible. Or, d'après W. M. LATIMER [57], le potentiel d'équilibre du système $\text{Pt}/\text{Pt}(\text{OH})$ décroît de + 0,67 à + 0,17 V quand le pH augmente de 1 à 13.

On peut donc admettre que cette vague cathodique serait due à la réduction d'un oxyde de platine, dont la formation serait favorisée par le sulfite augmentant le pH de la solution.

En conclusion, l'électrode de platine est utilisable en solution aqueuse, à condition de nettoyer soigneusement la surface et d'opérer en milieu faiblement acide et désaéré.

Le domaine de potentiel dépend essentiellement du pH et du mode de déplacement de l'oxygène. Du côté des potentiels négatifs, on est toujours limité par la réduction de l'oxygène dissous et la décharge de l'hydrogène; de l'autre par la vague d'oxydation du sulfite ou la décharge de l'oxygène :



5,4

EXEMPLES DE DÉCHARGES

A. — Réduction des ions Ag^+ (solution $\text{AgNO}_3/\text{NaNO}_3$ 0,1 N) (fig. 17).

Vitesse de rotation : $U = 800 \text{ tr/mn.}$

Vitesse de polarisation : $v = 3 \text{ mV/s.}$

Température : 25°C.

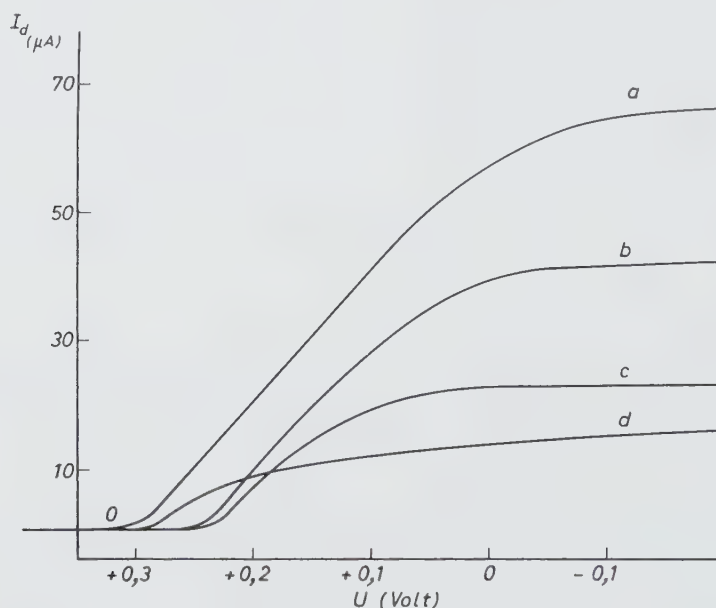


Fig. 17. — Décharge de l'argent à l'électrode de platine tournante pour différentes concentrations : $I_d = k \cdot C$.
Solution $\text{AgNO}_3/\text{NaNO}_3$ 0,1 N
(a) $8 \cdot 10^{-1}$; (b) $5 \cdot 10^{-1}$; (c) $3 \cdot 10^{-1}$; (d) $2 \cdot 10^{-1} \text{ M/l.}$

TABLEAU IV

C	I_d	$k_d = \frac{I_d}{C}$
(M/l)	(μA)	($\mu\text{A/mM/l}$)
10^{-3}	73	73
$8 \cdot 10^{-4}$	61,3	76,6
$5 \cdot 10^{-4}$	37,9	75,9
$3 \cdot 10^{-4}$	22,35	74,5
$2 \cdot 10^{-4}$	14,6	73
10^{-4}	8,05	80,5
		Moyenne 75,6

Le courant de diffusion est proportionnel à la concentration.

REMARQUE. — Nous avons pu observer également cette décharge ($\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$), avec la même électrode de platine tournante (800 tr/mn), dans l'eutectique fondu $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$ à 221°C [58].

B. — Réduction des ions Tl^+ (solution TlCl/NaOH 0,1 N) (fig. 18). Mêmes conditions sauf : $v = 6 \text{ mV/s}$.

TABLEAU V

C	I_d	$k_d = \frac{I_d}{C}$
(M/l)	(μA)	($\mu\text{A}/\text{mM/l}$)
10^{-3}	90,4	90,4
10^{-4}	9,68	96,8
10^{-5}	0,94	94
		Moyenne 93,7

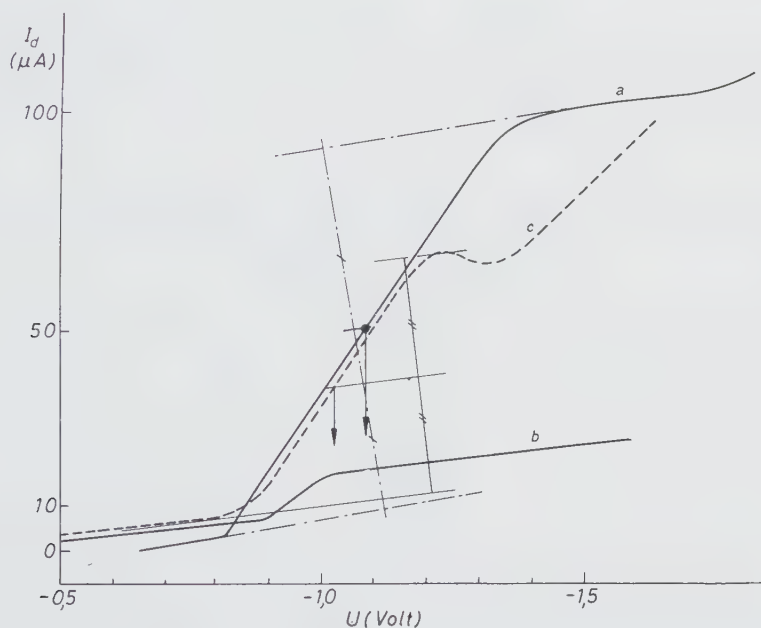


Fig. 18. — Décharges du thallium et de l'ion biplombite à l'électrode tournante (électrolyte de base NaOH 0,1 N)
(a) Solution TlCl 10^{-3} M/l ; (b) TlCl 10^{-4} M/l ; (c) PbCl_2 $8 \cdot 10^{-4} \text{ M/l}$.

C. — Réduction des ions Pb^{++} (solution $\text{PbCl}_2/\text{NaOH}$ 0,1 N).

Avec la vitesse $v = 6 \text{ mV/s}$, la décharge donne toujours lieu à un maximum qui disparaît à 3 mV/s (fig. 18). Le potentiel de demi-palier très négatif (environ $-0,9 \text{ V}$) indique qu'il ne peut s'agir de la décharge directe de l'ion Pb^{++} , mais plutôt d'un complexe. J. LINGANE [1], [59] a montré, en s'appuyant sur les potentiels standards par rapport à l'électrode à hydrogène normal donnés par LATIMER [57]*, qu'en milieu fortement alcalin, il s'agit de l'ion biplombite.

*(5,5) $\text{Pb}^{++} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$ $E_0 = -0,126 \text{ V}$,
(5,6) $\text{HPbO}_2^- + 2e + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pb} + 3\text{OH}^-$ $E_0 = -0,54 \text{ V}$.

5.5 FACTEURS GOUVERNANT LE COURANT DE DIFFUSION

5.51 La concentration.

Les exemples précédents montrent que le courant de diffusion est proportionnel à la concentration de la substance réductible dans la solution entre 10^{-3} et 10^{-4} , voire même 10^{-5} M/l. L'électrode de platine est donc parfaitement utilisable en analyse, au même titre que l'électrode à goutte.

5.52 La vitesse de polarisation.

Le courant de diffusion est une fonction linéaire décroissante de la vitesse jusqu'à 6 mV/s environ, puis présente une brusque diminution pour des vitesses plus élevées.

On observe aussi que le potentiel de demi-palier se déplace dans le sens de variation de la polarisation, en l'occurrence vers les potentiels plus négatifs, tout d'abord linéairement, puis plus rapidement quand la vitesse de polarisation augmente (*fig. 19*). Cet effet est dû à une augmentation du retard entre le courant d'équilibre et la tension effectivement appliquée.

TABLEAU VI
Influence de la vitesse de polarisation

Décharge $\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$
C = AgNO_3 $2 \cdot 10^{-4}$ M/l, NaNO_3 0,1 N
800 tr/m, 25° C

V	$E_{1/2}$	i_d
(mV/s)	(V)	(μA)
1,8	0,243	12,1
3	0,225	11,8
4,8	0,196	10,9
6	0,171	10,6
7,2	0,144	7,1

Pour des vitesses encore plus élevées, la vague présente un maximum qu'on explique ainsi : dans l'instant qui suit l'application du potentiel, le courant croît très rapidement, puis diminue lentement jusqu'à la valeur correspondant à l'équilibre de diffusion. Avec l'électrode à goutte, cet effet est compensé par le courant de charge de la capacité de double couche. Avec l'électrode de platine il ne l'est que par l'augmentation du courant de diffusion avec le potentiel. Au moment où il devient indépendant de la polarisation, on observe alors le phénomène appelé maximum de seconde espèce.

5.53 La vitesse de rotation.

La rotation de l'électrode a pour effet, en modifiant les conditions de diffusion, d'améliorer la reproductibilité des courbes courant-tension et de réduire le délai d'atteinte de l'équilibre (*fig. 20*). On peut du reste atténuer ainsi le maximum après la décharge.

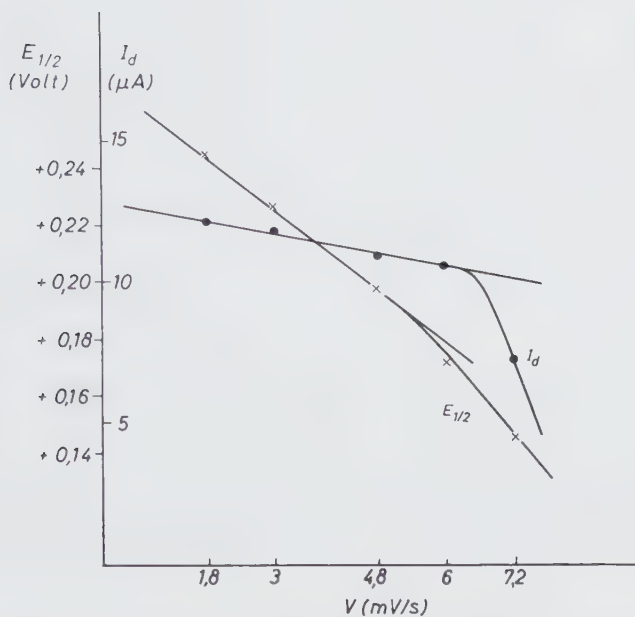


Fig. 19. — Évolution du courant de diffusion et du potentiel de demi-palier avec la vitesse v de polarisation (électrode de platine tournante) ($U = 800$ tr/mn, $T = 25^\circ C$).
Solution $AgNO_3$ $2 \cdot 10^{-4}$ M/l, $NaNO_3$ 0,1 N.

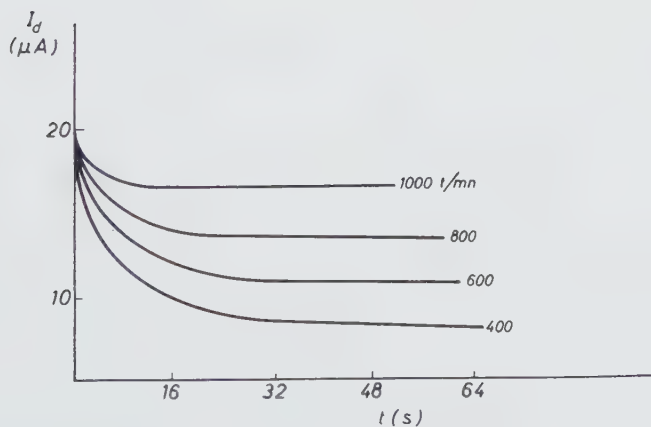


Fig. 20. — Influence de la vitesse de rotation sur l'équilibre de diffusion à l'électrode de platine tournante.
Solution $AgNO_3$ $2 \cdot 10^{-4}$ M/l, $NaNO_3$ 0,1 N (sur chaque courbe est portée la vitesse en tr/mn).

La sensibilité est aussi considérablement augmentée. Le courant de diffusion est une fonction exponentielle de la vitesse relative U du liquide par rapport à l'électrode. I_d est donné par une formule empirique :

$$(5,7) \quad I_d = kU^\beta$$

dont les coefficients, surtout β , font encore l'objet de discussions.

Suivant les expérimentateurs β est compris entre 0,6 et 0,85 [47], [60], [61], [62], [63] et même parfois égal à 1 [64]. D. J. FERRETS et C. S. G. PHILLIPS [49] trouvent que β dépend de l'ion qui se décharge, depuis 0,27 pour l'oxygène à 0,67 pour l'argent, valeurs qu'ils relient à une définition de la réversibilité de la réaction (§, 7,1).

Les théories ne s'accordent pas autrement. A. EUCKEN [50] réfute la formule précédente. En admettant que l'écoulement est laminaire, c'est-à-dire que la vitesse relative U est une fonction linéaire de la distance à l'électrode, il obtient la valeur théorique $\beta = 0,33$. T. KAMBARA et I. TACHI montrent que cette valeur diminue, quand la vitesse devient trop faible pour que l'écoulement soit laminaire [65].

En appliquant les lois de l'hydrodynamique à la diffusion des ions vers une surface en mouvement relatif par rapport à la solution, B. LEVICH [66] obtient $\beta = 1/2$. Il indique également que l'épaisseur Δ de la couche de diffusion et le courant I_d ont pour expressions :

$$(5,8) \quad \Delta = k' \cdot D^{1/3} \cdot u^{1/6} \cdot U^{-1/2};$$

$$(5,9) \quad I_d = \frac{nFACD^{2/3} \cdot U^{1/2}}{k' \cdot u^{1/6}},$$

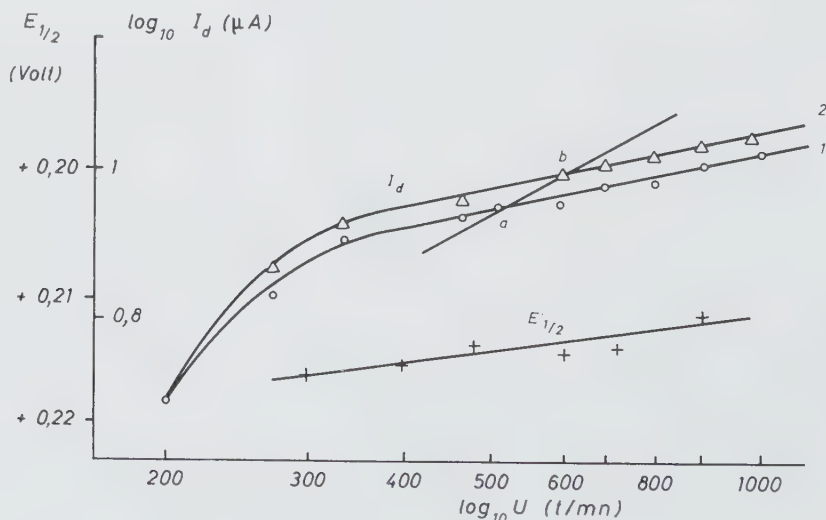


Fig. 21. — Variation du courant de diffusion et du potentiel de demi-palier avec la vitesse de rotation de l'électrode ($v = 3 \text{ mV/s}$; $T = 25^\circ \text{C}$). Solution AgNO_3 $2 \cdot 10^{-4} \text{ M/l}$, NaNO_3 $0,1 \text{ N}$ (courbe 1 : après nettoyage; courbe 2 : après dissolution anodique).

où les termes que nous n'avons pas encore définis représentent :

u : la viscosité statique de la solution, c'est-à-dire le produit de la densité par la viscosité;

k' : une constante dépendant de la forme de l'électrode.

Ces équations ont été vérifiées par Y. G. SIVER et B. N. K. KABANOV [67] avec un disque tournant, et par G. TRUMPLER et H. ZELLER avec une électrode tournante et un dispositif à écoulement de la solution [68].

De notre côté, nous avons constaté qu'en faisant varier la vitesse de rotation à potentiel constant sur le palier de diffusion, on pouvait obtenir n'importe quelle valeur de β entre 0,59 et 0,79, suivant les conditions expérimentales, potentiel, temps de maintien à chaque vitesse, etc.

Si au contraire, pour chaque vitesse, on nettoie préalablement l'électrode avant de tracer la courbe courant-tension, on constate alors que β est toujours égal à 0,46, valeur tout à fait conforme à la théorie de LEVICH (*fig.* 21, 1). En outre, on retrouve encore cette même valeur quand on mesure le courant de diffusion sur un second polarogramme, séparé du premier par une dissolution anodique à + 0,5 V (*tabl.* VII, *fig.* 21, 2).

L'écart entre les courbes 1 et 2 dépend des opérations effectuées sur l'électrode entre les deux mesures. Si l'électrode n'est pas nettoyée entre deux vitesses, 500 et 600 tr/mn par exemple, on décrit n'importe quelle ligne *a-b* dont la pente est toujours supérieure à 0,46 et dépend des opérations intermédiaires. La mesure de β , tel qu'il apparaît dans la formule (5,7) n'a de sens que si la surface de l'électrode est toujours préparée de façon uniforme. Nous ne donnons que le tableau d'une expérience où l'électrode était nettoyée avant chaque mesure (*tabl.* VII, *fig.* 21).

TABLEAU VII
Influence de la vitesse de rotation de l'électrode
Solution AgNO_3 $2 \cdot 10^{-4}$ M/l, NaNO_3 0,1 N
 $v = 3$ mV/s, 25°C

U	$E_{1/2}$	$I_{(E=0)}$	$I_r(E=0)$	$I - I_r$
(tr/mn)	(V)	(μA)	(μA)	(μA)
200 $\pm$ 5	+ 0,195	7,68	2,74	4,94
300	+ 0,2175	8,91	1,85	7,06
400	+ 0,215	10,41	1,59	8,82
500	+ 0,2125	11,47	1,59	9,88
600	+ 0,213	12,2	1,68	10,52
700	+ 0,212	13,15	1,68	11,47
800	+ 0,21	13,75	1,59	12,25
900	+ 0,2075	15,0	1,59	13,51
1 000	+ 0,1775	15,8	1,68	13,77

On remarque que la relation $I_a = kU^{0.46}$ n'est vérifiée qu'au-dessus de 300 tr/mn environ, et qu'aux plus faibles vitesses le courant résiduel est anormalement élevé.

Le potentiel de demi-palier se déplace lentement vers les potentiels plus négatifs, quand la vitesse augmente entre 300 et 900 tr/mn. La *figure* 21 montre que $E_{1/2}$ est sensiblement une fonction linéaire du logarithme de la vitesse de rotation.

5,54 La température.

Nous avons déterminé le gradient de température du courant de diffusion à l'électrode de platine tournante.

Pour cette étude la température était mesurée avec une précision supérieure à 0,5 % à l'aide d'un couple cuivre-constantan isolé au polyéthylène, traversant le bou-

chon de la cellule et immergé dans l'électrolyte. L'électrode était nettoyée et la solution changée avant chaque polarogramme. Le barbotage d'azote était arrêté 5 mn avant la mesure pour éviter tout refroidissement ou échauffement par circulation de gaz.

TABLEAU VIII
Influence de la température
Solution $\text{AgNO}_3 \cdot 2 \cdot 10^{-4} \text{ M/l}$, $\text{NaNO}_3 \text{ } 0,1 \text{ N}$
 $v = 3 \text{ mV/s}$, $U = 800 \text{ tr/mn}$

θ	$E_{1/2}$	I_d
(°)	(V)	(μA)
11,95	0,2225	7,66
14,8	0,2275	10,30
20,0	0,21	11,78
25,3	0,205	13,24
29,95	0,2125	14,70
40,1	0,205	17,36
46,1	0,20	19,42

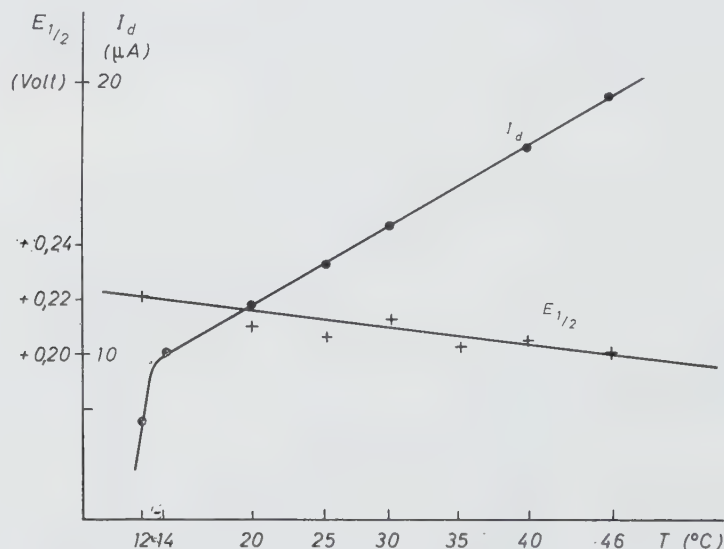


Fig. 22. — Influence de la température sur le courant de diffusion et le potentiel de demi-palier (électrode de platine tournante) ($U = 800 \text{ tr/mn}$; $v = 3 \text{ mV/s}$).
Solution $\text{AgNO}_3 \cdot 2 \cdot 10^{-4} \text{ M/l}$, $\text{NaNO}_3 \text{ } 0,1 \text{ N}$.

D'après ces données, le courant de diffusion est une fonction linéaire croissante de la température entre 15 et 50° C. On en déduit le gradient de température à 25° C :

$$\left(\frac{1}{I_d} \cdot \frac{dI_d}{dT} \right)_{25^\circ \text{C}} = 0,0221,$$

soit 2,2 % par degré, valeur assez voisine du coefficient de l'électrode à goutte de mercure [1].

Cette même étude montre aussi que le potentiel de demi-palier se déplace vers les potentiels plus négatifs, quand la température s'élève (fig. 22), mais la dispersion des résultats est trop grande pour qu'il soit possible de calculer un gradient de température et lui donner une signification thermodynamique comme avec une électrode à goutte de mercure.

ÉTUDE DE L'IMPÉDANCE D'UNE CELLULE A ÉLECTRODE DE PLATINE TOURNANTE, EN ABSENCE DE RÉACTION ÉLECTROCHIMIQUE

L'impédance d'une cellule à électrode de platine même fixe est fort mal connue.

En absence de réaction électrochimique, elle n'a guère fait l'objet que de quelques mesures en basse fréquence avec électrode fixe par R. J. BRODD [69], DEVANATHAN [70], SCHULDINER [71], ROBERTSON [72]. Il faut en effet classer quelque peu à part les études en haute fréquence sur la conductibilité des électrolytes, qui ne fournissent aucun renseignement sur les phénomènes à l'interface métal-solution.

Dans notre laboratoire, les premiers essais de mesure de l'impédance apparente de la cellule au cours du polarogramme, ont été effectués en 1952, également avec électrode fixe, par N. BOULANGER [29].

Nos premières recherches dans ce domaine nous ont montré qu'il était nécessaire de descendre en basse fréquence, pour observer l'impédance faradique au niveau d'une électrode solide [32]. En tout état de cause, il ne nous semble pas avec les données de la littérature, de plus en plus rarissimes en-dessous de 1 000 Hz, qu'il soit possible de généraliser directement à l'électrode de platine les résultats recueillis avec l'électrode à goutte de mercure.

Nous consacrerons donc ce chapitre à l'étude de l'impédance non faradique d'une micro-électrode de platine tournante ($A = 0,094 \text{ cm}^2$), en solution aqueuse et désaérée de nitrate de sodium. Nous utiliserons la méthode à courant alternatif constant.

6,1 IMPÉDANCE EN ABSENCE DE POLARISATION CONTINUE

En opérant entre 10 000 et quelques hertz, avec un signal alternatif de quelques micro-ampères, on constate que l'impédance de la cellule augmente considérablement en-dessous de 500 Hz environ, comme le montre le tableau IX et la *figure* correspondante 23.

TABLEAU IX
Impédance d'une cellule à électrode de platine tournante
Solution NaNO_3 0,1 N, $I_{\text{eff}} = 7 \mu\text{A}$

f	Z	R	C
(Hz)	(Ω)	(Ω)	($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
3 000	164	158	
1 000	294	200	7,9
500	485	242	8,1
200	1 002	395	9,05
120	1 520	540	9,9
70	2 370	757	10,85
30	4 730	1 370	11,9
20	6 510	1 990	13,6
10	11 050	3 870	16,4
7	13 930	5 490	18,8
5	17 100	6 410	21,4
4	19 200	7 670	24
3	21 800	9 150	28,7

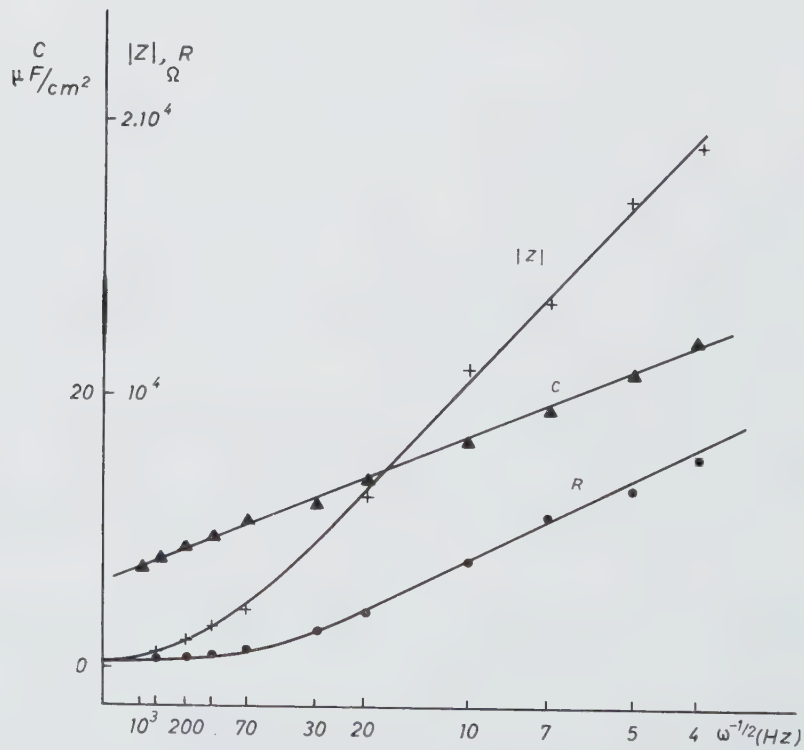


Fig. 23. — Variation avec la fréquence des composantes apparentes Z , R , C de la cellule.
(Électrode de platine tournante).
Solution NaNO_3 0,1 N; $I_{\text{eff}} = 7 \mu\text{A}$.

La décomposition de l'impédance en ses éléments-série montre d'autre part :

— que le retard de la tension sur le courant croît régulièrement quand la fréquence diminue, mais présente un maximum au voisinage de 30 Hz, d'environ 70°. Ce maximum correspond à un changement d'allure de la résistance. Au-dessus de 30 Hz, R varie très peu, tandis qu'il augmente très rapidement pour les fréquences plus basses;

— on n'observe rien de semblable pour la capacité. Celle-ci reste faible et varie assez peu, de 7,9 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ à 28,7 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ de 1 000 à 3 Hz, alors que R augmente plus de quarante-cinq fois dans le même intervalle. Aussi, pour des fréquences assez élevées, le terme capacitif ne joue-t-il aucun rôle. Le module de l'impédance se confond alors avec la résistance de la cellule et tend vers une limite quand la fréquence augmente.

Dans une représentation en $\omega^{-1/2}$, C est linéaire entre 1 000 et quelques hertz, alors que R ne suit la même loi qu'en dessous de 30 Hz (*fig. 23*).

L'ordre de grandeur des impédances obtenues correspond bien aux valeurs données par R. J. BRODD [69] pour la capacité d'une électrode de platine à 5 Hz. ROBERTSON [70] a aussi trouvé ce phénomène d'augmentation de la résistance, mais il n'est pas descendu au-dessous de 100 Hz.

Il faut noter que ces mesures sont assez délicates. En effet, malgré toutes les précautions prises pour la préparation de l'électrode, on constate parfois un déplacement d'ordonnée de toutes les courbes précédentes. Si la précision des lectures peut atteindre au mieux 1 à 2 %, la reproductibilité ne dépasse guère 5 % entre le début et la fin d'une manipulation, et 10 et même 20 % d'un jour à l'autre. Aussi les valeurs et les courbes fournies sont-elles des moyennes sur parfois cinq ou dix expériences.

Aux fréquences encore plus basses, nous voyons apparaître très nettement un autre phénomène. Le module de Z semble tendre vers une limite quand la fréquence tend vers zéro. La séparation en R et C, montre que R tend aussi vers une limite tandis que C augmente considérablement. Une mesure assez grossière à l'oscillographe, à défaut du phasemètre dont les possibilités ne dépassent pas 0,2 Hz, semble indiquer que la capacité pourrait atteindre 10 000 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ à 0,005 Hz.

Nous avons pu montrer que la méthode de mesure ne pouvait être mise en cause dans ce phénomène, en observant que la fréquence d'infléchissement de |Z| variait de 30 à 0,05 Hz suivant la concentration de l'électrolyte ou le niveau du signal alternatif. Pour comprendre l'évolution de l'impédance, nous allons examiner de plus près l'effet de ces paramètres.

6,11 Rôle de la concentration de l'électrolyte.

Nous avons dressé le tableau des variations du module |Z| avec la fréquence, pour trois concentrations de l'électrolyte NaNO_3 , et reporté ces valeurs sur un même graphique (*fig. 24*).

TABLEAU X

Module $|Z|$ de l'impédance d'une cellule à électrode de platine tournante
pour différentes concentrations de l'électrolyte
 NaNO_3 ; $I_{\text{eff}} = 5 \mu\text{A}$

f	$ Z _{(C=0,01 \text{ N})}$	$ Z _{(C=0,1 \text{ N})}$	$ Z _{(C=1 \text{ N})}$
(Hz)	(Ω)	(Ω)	(Ω)
10 000	751	—	—
2 000	827	—	20
500	1 330	202	75
200	1 670	407	185
70	3 480	1 073	470
30	6 810	2 320	905
10	13 270	6 500	2 150
5	21 150	11 570	3 660
1	36 000	37 000	12 000
0,5	47 000	57 500	20 200
0,25	59 500	74 000	30 250
0,1	77 500	—	—
0,05	97 000	—	—
0,01	140 000	—	—
0,005	153 000	—	—

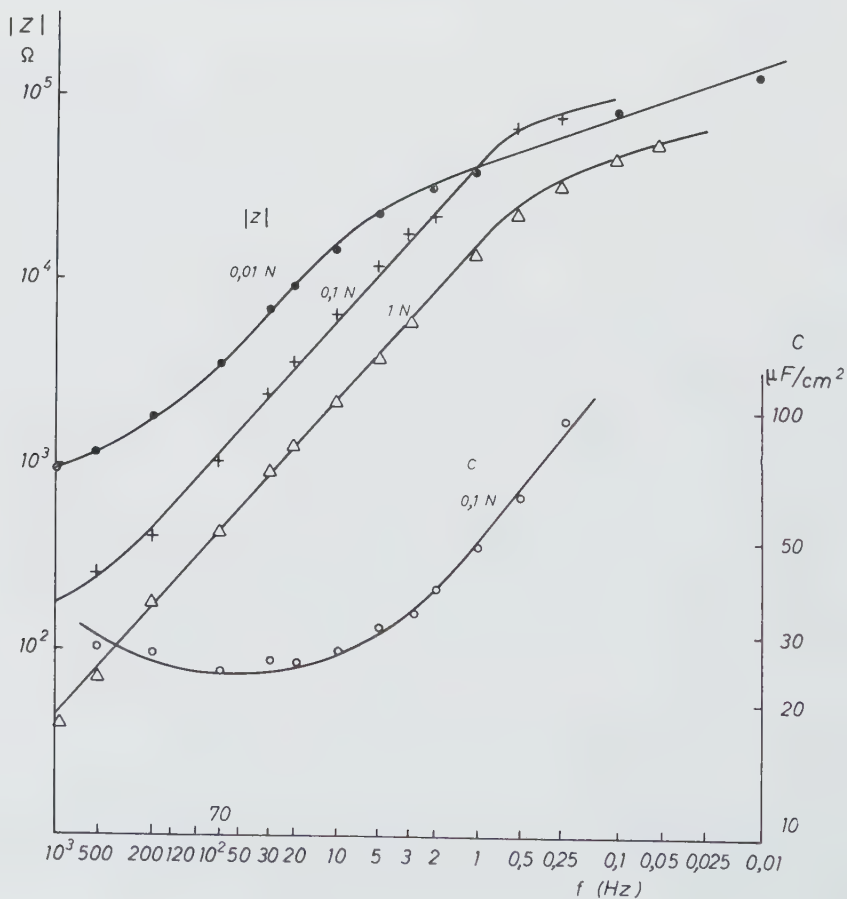


Fig. 24. — Influence de la concentration de l'électrolyte sur la variation du module de l'impédance avec la fréquence (électrode de platine tournante).
Solution NaNO_3 ; $I_{\text{eff}} = 5 \mu\text{A}$.

L'impédance varie donc en sens inverse de la concentration de l'électrolyte.

Au-dessus de 2 000 Hz, l'impédance mesurée est égale à R_e , puisque le terme capacitif est sans effet. On constate effectivement que les valeurs obtenues suivent assez bien l'évolution de la résistivité de la solution telle qu'on la trouve dans les tables de constantes, l'écart pour la plus faible concentration pouvant être imputé aux modalités de préparation de la solution.

TABLEAU XI
Conductibilité à 18° C d'une solution aqueuse de nitrate de sodium [73]

Concentration	0,01 N	0,1 N	1 N
Λ (mhos-cm)	$98,1 \cdot 10^{-5}$	$87,2 \cdot 10^{-4}$	$65,8 \cdot 10^{-3}$
ρ (Ω -cm)	1 020	114,5	15,2

Quand la fréquence diminue, on voit que les trois courbes restent très sensiblement parallèles. Ce qui traduit un même comportement en fonction de la fréquence, quelle que soit la concentration.

Par contre, l'infléchissement de $|Z|$ se produit à une fréquence d'autant plus basse que la concentration est plus élevée, pour des valeurs de $|Z|$ très peu croissantes. Nous reviendrons sur ce comportement par la suite.

6,12 Rôle de l'amplitude du signal sinusoïdal.

On constate tout d'abord que la limite R_e de $|Z|$ et R , quand la fréquence augmente, est pratiquement constante, quel que soit le niveau du signal, dans les limites

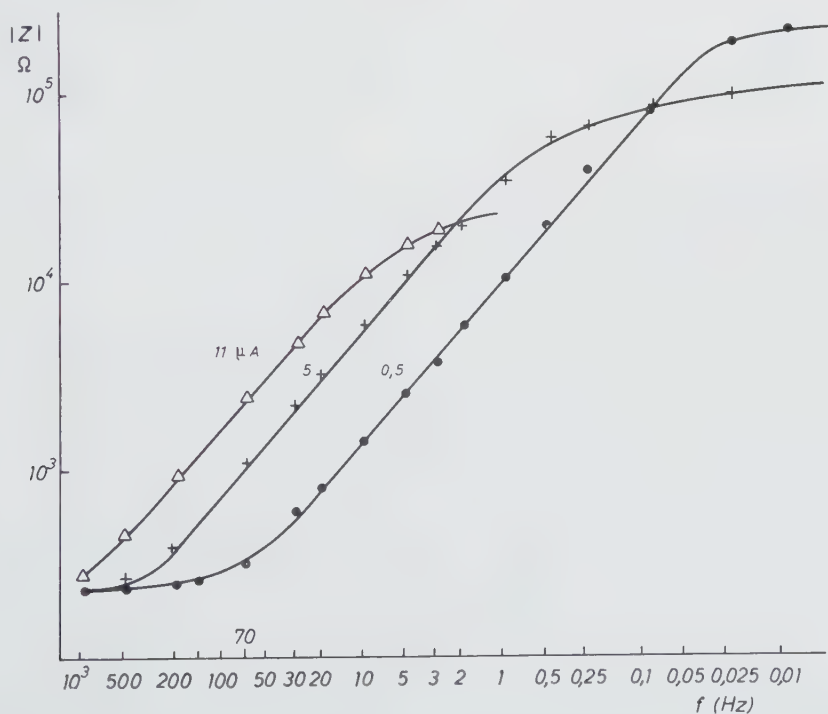


Fig. 25. — Influence de l'amplitude du signal alternatif sur la variation du module de l'impédance avec la fréquence (électrode de platine tournante).
Solution NaNO_3 0,1 N.

explorées et aux erreurs statistiques près. Mais cette limite n'est atteinte qu'à une fréquence d'autant plus élevée que l'amplitude est plus grande.

On observe encore l'existence d'une relation linéaire, indépendante de l'amplitude, entre les logarithmes de $|Z|$ et de f . Mais on remarque que cette loi se conserve beaucoup plus bas en fréquence, si le signal est plus faible. On peut atteindre ainsi successivement 10, puis 1 et même 0,05 Hz avec 11 — 5 et 0,5 μA , pour des valeurs de $|Z|$ croissantes dans cet ordre (tabl. XII et fig. 25).

TABLEAU XII
Module $|Z|$ de l'impédance d'une cellule à électrode de platine tournante,
pour différentes amplitudes du signal
Électrolyte $NaNO_3$ 0,1 N

f	$ Z _{(I_s=11 \mu A)}$	$ Z _{(5 \mu A)}$	$ Z _{(0,5 \mu A)}$
(Hz)	(Ω)	(Ω)	(Ω)
5 000	138	—	—
1 000	291	—	—
500	494	202	245
200	1 055	407	255
70	2 570	1 073	320
30	5 180	2 320	650
10	11 600	6 500	1 520
5	16 650	11 570	2 700
3	20 800	17 670	4 150
1	—	37 000	11 200
0,25	—	74 000	42 000
0,1	—	—	90 000
0,05	—	—	150 000
0,01	—	—	244 000
0,005	—	—	265 000

L'augmentation de $|Z|$ avec l'amplitude est surtout due à une diminution de la capacité, dans un rapport 4 environ de 0,5 à 11 μA . Nous manquons malheureusement de données sur ce point pour faire une bonne statistique.

Nous ajouterons deux remarques à ces observations :

1° il semble que dans tous les cas envisagés, quelle que soit l'amplitude du signal ou la concentration de l'électrolyte, l'infléchissement de $|Z|$ soit lié à l'établissement d'une tension alternative efficace minimale aux bornes de la cellule, toujours voisine de 0,1 à 0,15 V. Nous donnerons par contre au chapitre suivant un exemple, où en présence d'une réaction de décharge, il suffira qu'elle atteigne 0,040 V;

2° en même temps que l'infléchissement de $|Z|$, on constate l'apparition aux bornes de la cellule d'une polarisation continue ΔU . Celle-ci se traduit par un décalage de l'axe des sinusoides enregistrées, aux bornes de la cellule et des résistances pures, donnant le module de Z et le courant.

Le phénomène peut aussi s'observer à l'oscillographe. En basse fréquence, le spot balaye sur plusieurs passages une plage de l'écran, dont la largeur est proportionnelle à la tension aux bornes. On constate alors un déplacement vertical des plages qui correspondent à la cellule et aux résistances.

Tout se passe comme si la cellule redressait une fraction du courant basse fréquence. Un phénomène semblable a déjà été observé, en particulier par HILLSON [74] et K. OLDHAM [75], mais toujours par ces auteurs en présence d'une réaction de décharge. On trouve employée à ce sujet l'expression de redressement faradique.

Cette polarisation continue dépend de la fréquence (tabl. XIII).

TABLEAU XIII

Effet de redressement d'une cellule à électrode de platine tournante sur un signal basse fréquence, en fonction de la fréquence

Électrolyte NaNO_3 0,1 N; $I_{\text{eff}} = 5 \mu\text{A}$

f (Hz)	ΔU (mV)	$ Z $ (Ω)
1,5	20	23 450
0,5	60	39 500
0,25	100	49 900
0,1	140	67 500
0,05	180	85 000
0,025	240	101 000
0,01	255	108 000
0,008	255	111 000

Nous observerons encore ce phénomène, en présence d'une réaction de décharge (§ 7,21), avec en outre une augmentation lente de ΔU dans le temps et une distorsion harmonique de la tension alternative.

L'ensemble de ces observations nous conduit à admettre que le schéma habituellement utilisé pour l'électrode à goutte, $R_e - C_d$ en série, est insuffisant pour expliquer le comportement de la cellule à électrode de platine, du moins en basse fréquence.

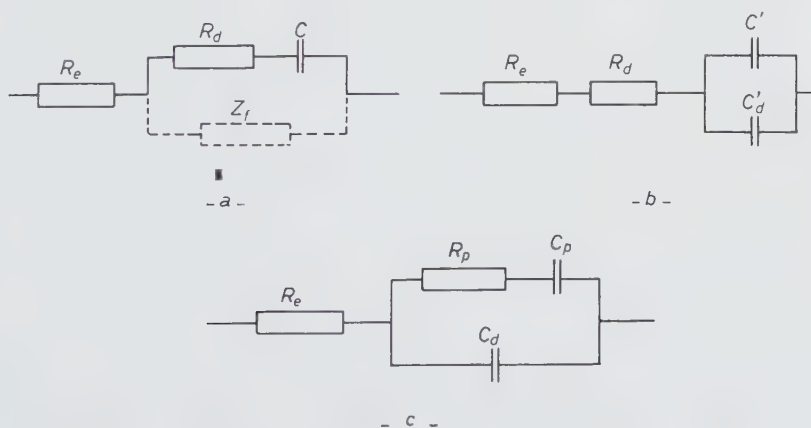


Fig. 26. — Schémas représentatifs de l'impédance de la cellule à électrode de platine tournante, en absence de réaction électrochimique.

Tout d'abord il est nécessaire d'ajouter à la résistance R_e de l'électrolyte, un terme R_d qui rende compte de l'augmentation de la résistance totale de la cellule avec $\omega^{-1/2}$. Alors que R_e ne dépend que de la concentration, R_d varie aussi avec la fréquence et l'amplitude du signal.

L'augmentation de la capacité, quand diminue la fréquence (*fig. 24*), suggère que celle-ci pourrait à son tour être séparée en deux termes en parallèle, C'_d indépendant et C' variable avec la fréquence (*fig. 26 b*). Il est logique de regrouper les termes C' et R_d qui varient de la même façon. On obtient ainsi un schéma équivalent au précédent comportant une capacité de double couche C_d invariable, en parallèle sur une impédance de diffusion, $R_p - C_p$ en série (*fig. 26 c*).

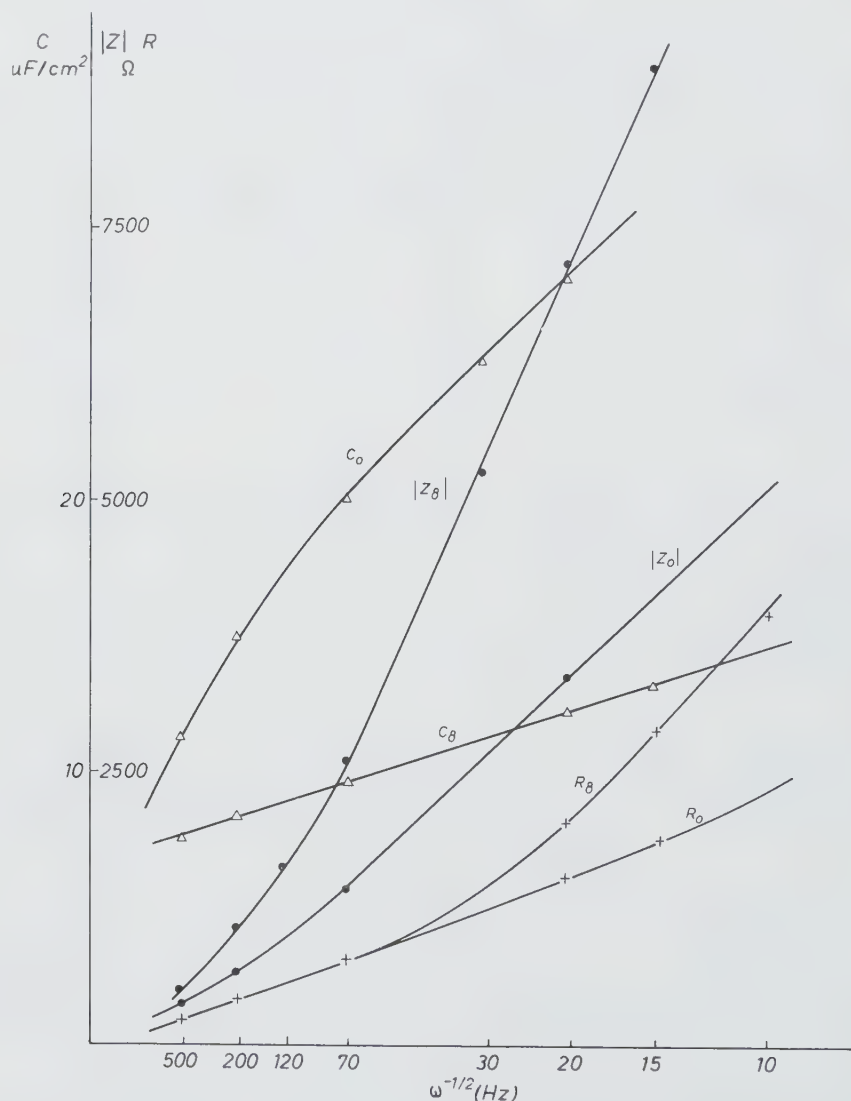


Fig. 27. — Effet de la vitesse de rotation U de l'électrode de platine sur les variations de l'impédance avec la fréquence ($I_{\text{eff}} = 11 \mu\text{A}$).
Solution NaNO_3 0,1 N ($U_0 = 0$, $U_8 = 800$ tr/mn).

On peut évidemment discuter le caractère formel du dernier schéma (*fig. 26 c*). Il s'appuie sur l'idée que la capacité de la double couche est indépendante de la fréquence et que toutes les variations apparues doivent se traduire par une impédance en parallèle sur celle-ci. Le schéma (*fig. 26 a*) signifie au contraire que la capacité de double

couche peut varier. Quel que soit le point de vue adopté, on peut conserver la première représentation pour tout calcul ultérieur.

Les résultats que nous avons présentés peuvent s'expliquer si l'on admet l'existence d'une couche qui se formerait au voisinage de l'électrode suivant un processus de diffusion réglé par le courant alternatif basse fréquence.

Nous pouvons encore donner une autre preuve expérimentale à l'appui de cette hypothèse. Quand on met en rotation l'électrode de platine, on observe pour des fréquences inférieures à 500 Hz, que l'impédance augmente très rapidement avec la vitesse, alors que C décroît et R croît (au-dessous de 30 Hz seulement pour R). On voit aussi que la linéarité de C en fonction de $\omega^{-1/2}$ est grandement améliorée (tabl. XIV, fig. 27).

TABLEAU XIV
Impédance d'une cellule à électrode de platine
Électrolyte NaNO_3 0,1 N; $I_{\text{eff}} = 11 \mu\text{A}$
Vitesse de rotation $U = 0$ et 800 tr/mn

f	$ Z_0 $	R_0	C_0	$ Z _{800}$	R_{800}	C_{800}
(Hz)	(Ω)	(Ω)	($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	(Ω)	(Ω)	($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
500	380	234	11,3	495	217	7,61
200	700	412	14,95	1 065	356	8,52
70	1 430	757	20,0	2 570	758	9,82
20	3 380	1 532	28,1	7 140	2 015	12,35
15	—	—	—	8 910	2 820	13,35
3	9 000	6 430	88,6	—	—	—

Si on considère uniquement la formule donnant la capacité $C = \frac{\varepsilon \cdot S}{e}$, où ε est la permittivité de la couche au voisinage de l'électrode et e son épaisseur, une diminution sensible de C ne peut être due qu'à une augmentation de e ou une diminution de ε . Une variation de e dans ce sens est peu probable et serait même contraire aux lois de l'hydrodynamique. Il est plus vraisemblable d'imaginer une diminution de ε . Il suffit pour cela d'admettre que certains ions et les molécules d'eau fixées sont expulsés de la couche. Celle-ci perd donc de l'eau et sa permittivité ε diminue. L'effet est plus faible sur la résistance qui n'est pratiquement pas affectée.

On peut rechercher l'explication de cette couche dans l'existence d'une polarisation de concentration à l'électrode due au courant alternatif basse fréquence.

Nous avons vu au second chapitre que le courant alternatif fixait les conditions aux limites des équations différentielles de la diffusion. A partir de la solution de ces équations, il est possible d'après un calcul de FRUMKIN [20], d'établir qu'une polarisation alternative permet à elle seule l'établissement d'un processus de diffusion. Cette solution peut se mettre sous la forme :

$$(6,1) \quad C(x, t) = C - \frac{I_m}{nFA(D \cdot \omega)^{1/2}} \exp \left[-x \cdot \left(\frac{\omega}{2D} \right)^{1/2} \right] \cos \left[\omega t - x \cdot \left(\frac{\omega}{2D} \right)^{1/2} + \frac{\pi}{4} \right]$$

avec $i = I_m \cdot \sin \omega t$, où $C(x, t)$ est la concentration à la distance x de l'électrode, à l'instant t après l'établissement du courant alternatif, et C la concentration au sein de la solution.

Il se produit alors une polarisation de concentration $\Delta\varphi_{\sim}$ à l'électrode sous l'effet du courant alternatif :

$$(6,2) \quad \Delta\varphi_{\sim} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C(O, t)}{C} = \frac{RT}{nF} \ln \left[1 + \frac{C(O, t) - C}{C} \right].$$

Les différences de concentration dues au courant alternatif étant très faibles, $\Delta\varphi_{\sim}$ est beaucoup plus petit que la quantité $\frac{RT}{nF}$ et $\frac{C(O, t) - C}{C}$ est inférieur à 1.

En développant l'expression précédente nous obtenons :

$$(6,3) \quad \Delta\varphi_{\sim} = \frac{RT}{nF} \frac{C(O, t) - C}{C}.$$

Nous pouvons exprimer $C(O, t) - C$ en faisant $x = 0$ dans l'équation (6, 1) :

$$(6,4) \quad C(O, t) = C - \frac{I_m}{nFA(D\omega)^{1/2}} \cos\left(\omega t + \frac{\pi}{4}\right).$$

D'où l'expression de la polarisation de concentration :

$$(6,5) \quad \Delta\varphi_{\sim} = I_m \frac{RT}{n^2 F^2 AC (D\omega)^{1/2}} \cdot \sin\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right)$$

d'amplitude :

$$(6,6) \quad |\Delta\varphi_{\sim}| = I_m \frac{RT}{n^2 F^2 AC (D\omega)^{1/2}}.$$

Pour vérifier l'exactitude de cette formule, nous ne savons en fait rien sur la nature de l'espèce chimique qui peut diffuser. C représente d'ordinaire la concentration dans la solution de l'ion qui se décharge à l'électrode. Dans le cas présent, la seule substance pouvant diffuser et se décharger éventuellement est l'oxygène résiduel dissous dans la solution. En effet, il ne peut s'agir des ions de l'électrolyte de base, en concentration trop élevée pour être sensible à un phénomène de diffusion. Le calcul montre du reste que $|\Delta\varphi_{\sim}|$ ne pourrait dépasser quelques microvolts, c'est-à-dire que si la couche de diffusion devait être assimilée à un condensateur à deux couches, la capacité de celui-ci serait très grande, bien supérieure aux valeurs trouvées expérimentalement.

L'infléchissement de $|Z|$ en basse fréquence, s'expliquerait alors fort bien par l'apparition de l'impédance faradique de décharge de l'oxygène dissous, ou dans un autre cas que nous examinerons au chapitre suivant des ions argent. En effet, si nous superposons au potentiel d'équilibre E_e d'une électrode, une tension sinusoïdale basse fréquence $V = V_m \sin \omega t$, nous effectuons un balayage en tension entre $E_e \pm V_m$. On peut donc provoquer ainsi toute réaction dont le potentiel caractéristique est compris entre ces limites.

Cela expliquerait qu'avec une solution de l'électrolyte de base, quelles que soient la concentration et l'amplitude du courant alternatif, avec ou sans polarisation continue extérieure, il soit nécessaire de fournir une tension alternative d'amplitude 0,2 V. Au contraire, en présence d'ions argent dans la solution, il suffit de 0,040 V environ. Ces surtensions correspondent bien respectivement à la décharge de l'oxygène et de l'argent sur le platine.

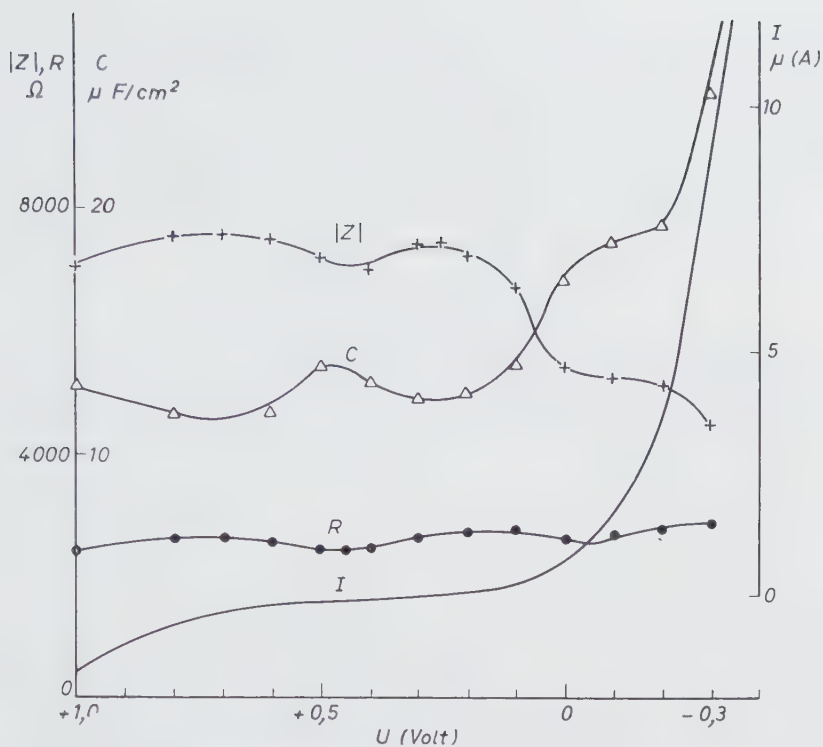


Fig. 28. — Impédance de la cellule à électrode de platine tournante, en présence d'une polarisation continue ($I_{eff} = 5 \mu A$, 20 Hz).
Solution $NaNO_3$ 0,1 N sans air (barbotage d'azote).

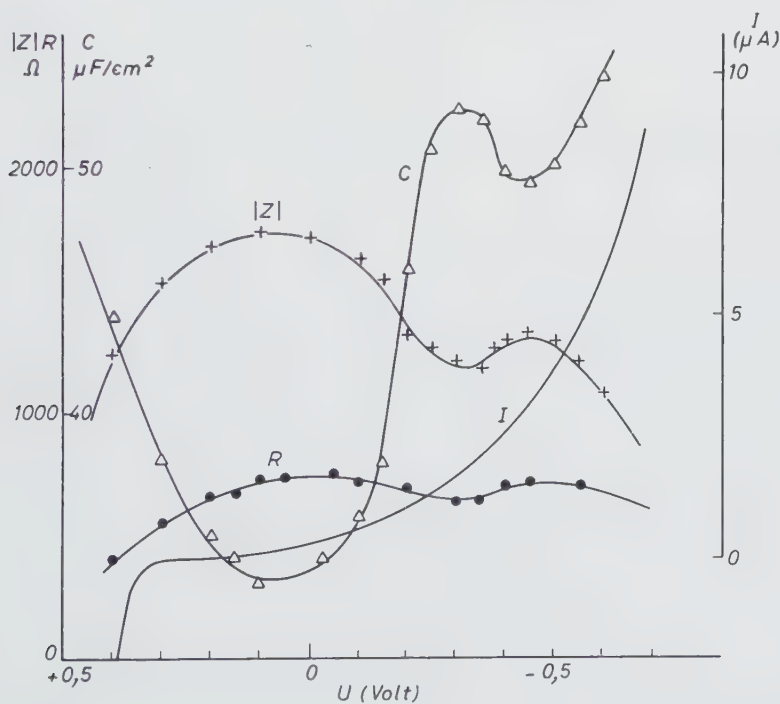


Fig. 29. — Impédance de la cellule à électrode de platine tournante en présence d'une polarisation continue ($I_{eff} = 5 \mu A$, 30 Hz).
Solution $NaNO_3$ 0,1 N sans air (sulfite de sodium).

Cette décharge à l'électrode explique également l'apparition de la tension continue ΔU . Il y a en effet création de charges positives ou négatives à l'électrode suivant la réaction dont elle est le siège. HILLSON [74] a montré que pour la dissolution d'une électrode de cuivre dans une solution de l'un de ses sels, au voisinage du potentiel d'équilibre, apparaît une tension négative due à un excès d'électrons. Nous examinerons ce problème, dans le cas de la décharge de l'argent.

6,2

IMPÉDANCE EN PRÉSENCE D'UNE POLARISATION CONTINUE

Avec la même solution que précédemment NaNO_3 0,1 N on mesure l'impédance de la cellule, en effectuant le tracé point par point de la courbe courant-tension.

Le courant résiduel, ayant avec une électrode solide, un caractère essentiellement faradique, on observe au cours du tracé de la caractéristique, plusieurs minima de $|Z|$, qui traduisent l'apparition d'autant d'impédances faradiques de réaction.

Aux limites de l'intervalle d'utilisation de l'électrode (voir chap. V), on voit une très nette diminution de $|Z|$ due à l'augmentation de la capacité apparente de la cellule (tabl. XV, fig. 28).

TABLEAU XV
*Impédance d'une cellule à électrode de platine tournante
en fonction de la polarisation*

Électrolyte NaNO_3 0,1 N (après barbotage d'azote)
 $I_{\text{eff}} = 5 \mu\text{A}$, 20 Hz

U	I	$ Z _{\text{app}}$	R	C
(V)	(μA)	(Ω)	(Ω)	($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
+ 1,0	— 1,5	7 000	2 400	12,8
+ 0,8	— 0,5	7 600	2 600	11,7
+ 0,6	— 0,1	7 520	2 570	11,7
+ 0,5	0,0	7 160	2 460	13,6
+ 0,4	0,0	7 000	2 400	12,9
+ 0,3	+ 0,1	7 400	2 600	12,2
+ 0,1	+ 0,4	6 720	2 760	13,6
— 0,1	+ 1,7	5 320	2 680	18,8
— 0,3	+ 8,4	4 400	2 800	24,4

On remarque qu'apparaît, au voisinage de + 0,5 V, un minimum très peu visible de $|Z|$, auquel correspond un maximum de C. Ce phénomène n'est visible qu'entre 20 et 200 Hz. Aux plus basses fréquences, ce minimum de $|Z|$ a pu passer inaperçu, son amplitude étant inférieure aux erreurs de mesure, de l'ordre de 4 à 5 %. On a pu vérifier que la valeur de C, mesurée à + 0,5 V, était une fonction linéaire de $\omega^{-1/2}$ entre 500 et 7 Hz. A notre avis, ce phénomène serait dû à l'impédance faradique d'une réaction non identifiée. On peut encore, suivant les hypothèses émises au chapitre V penser qu'il s'agit peut-être de la réduction d'un oxyde de platine. En effet, ce phénomène disparaît, si on évite de polariser l'électrode à une tension aussi positive que + 1,0 V.

On peut comparer ces résultats avec ceux de la figure 29, correspondant à un déplacement de l'air par le sulfite de sodium. Ce cas met de plus en évidence la particulière sensibilité de détermination du demi-palier de décharge de l'oxygène par la mesure de l'impédance.

CHAPITRE VII

ÉTUDE DE LA DÉCHARGE D'UN ION MÉTALLIQUE A L'AIDE DE LA CARACTÉRISTIQUE COURANT-TENSION ET DE L'IMPÉDANCE FARADIQUE

Nous avons donné au chapitre V quelques exemples de réactions de décharge d'ions métalliques observés à l'électrode de platine tournante, en mentionnant seulement la vérification de la relation linéaire entre la concentration et le courant de diffusion.

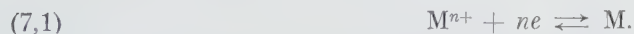
Nous allons reprendre l'examen de la décharge de l'argent en solution aqueuse de nitrate de sodium, en nous attachant plus spécialement à la compréhension du processus à l'électrode. Dans ce but, nous développerons deux méthodes, la première basée sur l'examen de la caractéristique courant-tension, la seconde fondée sur l'interprétation des mesures d'impédance de la cellule pendant le polarogramme.

7,1 ÉQUATION CARACTÉRISTIQUE DE LA DÉCHARGE

7,11 L'équation classique (théorie de NERNST).

Elle s'appuie sur l'idée que l'équation de la décharge polarographique d'un ion métallique sur une électrode solide est identique à celle de la réduction à l'électrode à goutte d'un ion métallique dont le métal est insoluble dans le mercure [1].

L'une et l'autre s'écrivent :



Si on suppose que l'activité du métal déposé est constante et indépendante de la densité de courant, le potentiel E en tout point de la vague est alors donné par l'équation de NERNST :

$$(7,2) \quad E = E_M^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln (M^{n+})_0$$

où E_M^0 est le potentiel standard du métal déposé,

$(M^{n+})_0$ l'activité des ions réductibles à la surface de l'électrode.

Comme les ions n'atteignent l'électrode que par diffusion et qu'il existe en outre un équilibre entre cet apport et la décharge, la concentration C^0 à la surface est donnée par la relation (2,48) :

$$(2,48) \quad C^0 = \frac{I_d - I}{k_d} = C \frac{I_d - I}{I_d}.$$

En reportant cette expression dans l'équation (7,2) et en introduisant le coefficient d'activité f_0 de l'ion à la surface, on obtient l'équation de la vague polarographique :

$$(7,3) \quad E = E^0_M - \frac{RT}{nF} \ln \frac{k_d}{f_0} + \frac{RT}{nF} \ln (I_d - I).$$

Le potentiel de demi-palier $E_{1/2}$ étant défini comme le point de demi-onde ($I = I_d/2$), on peut donner de celui-ci deux expressions :

$$(7,4) \quad E_{1/2} = E^0_M - \frac{RT}{nF} \ln \frac{k_d}{f_0} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_d}{2}$$

ou en tenant compte de la relation : $I_d = k_d C$.

$$(7,5) \quad E_{1/2} = E^0_M + \frac{RT}{nF} \ln f_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C}{2}.$$

Ces trois dernières équations diffèrent assez sensiblement des relations correspondantes d'une décharge avec formation d'un amalgame.

L'équation (7,5) indique que le potentiel de demi-palier doit se déplacer de $\frac{0,059}{n}$ V vers les potentiels plus positifs, quand la concentration est décuplée, alors qu'il est rigoureusement constant, comme on le sait, dans la décharge à l'électrode à goutte avec formation d'amalgame [1].

En fait, cette équation n'a guère été systématiquement vérifiée, même avec l'électrode à goutte, car peu d'ions sont suffisamment insolubles dans le mercure. Un seul exemple à notre connaissance confirme ce résultat, celui fourni par L. B. ROGERS [45], qui a noté un déplacement de 0,056 V, en bon accord avec la théorie précédente, pour la réduction de faibles concentrations d'argent.

La seule façon de vérifier le crédit à accorder à cette théorie, consiste à examiner si la relation linéaire $E - \ln (I_d - I)$ que prédit l'équation (7,3), est retrouvée expérimentalement. En portant le potentiel E en fonction de $\log_{10} (I_d - I)$, on doit obtenir une droite de pente $m = \frac{0,059}{n}$ V.

Or, précisément avec une électrode de platine fixe, H. A. LAITINEN a obtenu pour la réduction du thallium et du plomb, non pas 0,059 et 0,295 V, attendus respectivement d'après cette théorie, mais 0,070 et 0,060 V [1], [76]. Il suppose alors pour expliquer cet écart, que l'activité thermodynamique du métal fraîchement déposé est considérablement plus élevée que celle du métal dans son état standard normal.

D. J. FERRETS et C. S. G. PHILLIPS [49], avec l'électrode déjà mentionnée au chapitre V, ont trouvé pour le cuivre 0,035 (valeur théorique : 0,0295), le plomb 0,046 (0,0295), le cadmium 0,043 (0,0295), l'argent 0,061 (0,059), le thallium 0,065 (0,059). K. HONDA [54] a aussi de son côté obtenu une pente de 0,088 V pour la réduction de l'argent, en présence de sulfite.

FERRETS et PHILLIPS définissent le « degré d'irréversibilité » de la réaction comme étant égal à la différence entre les pentes expérimentale et théorique alors que HONDA donne cette signification au rapport des mêmes quantités.

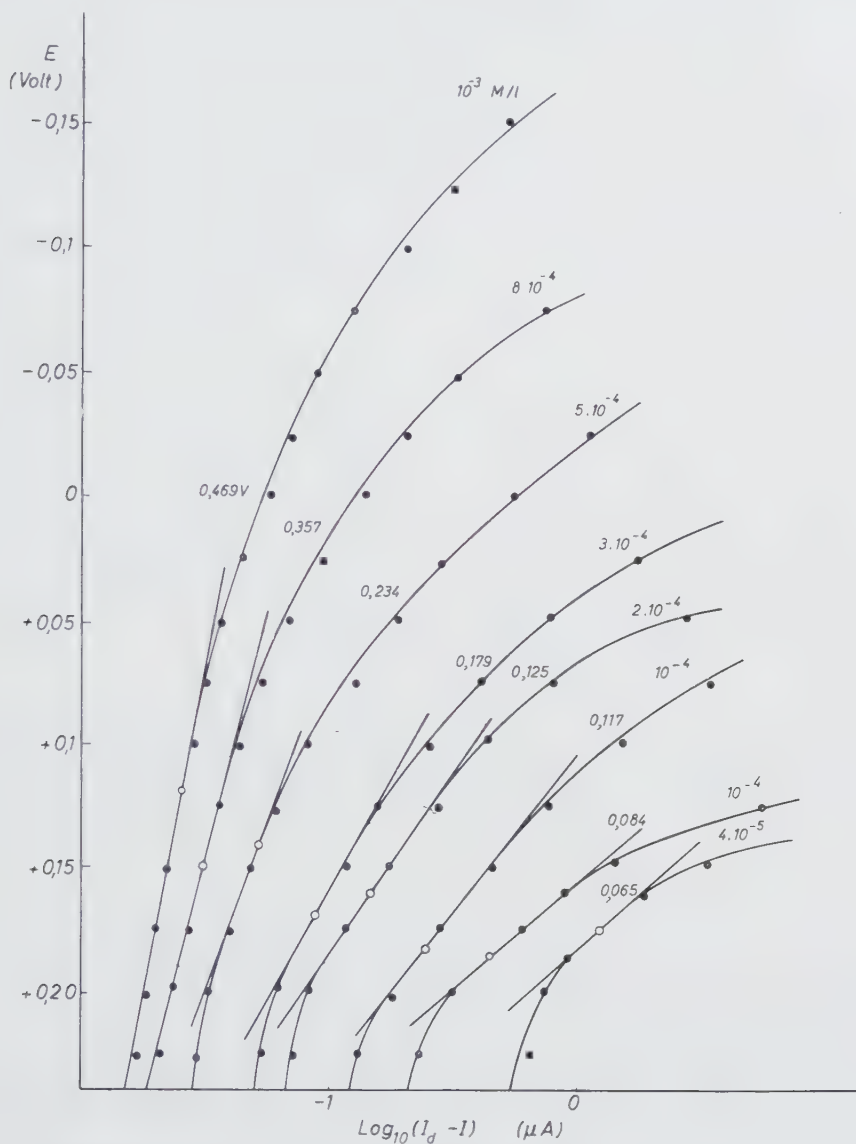


Fig. 30. — Relation $E - \log_{10} (I_d - I)$, à l'électrode de platine tournante, pour différentes concentrations.
Solution AgNO_3 , NaNO_3 0,1 N
(Sur chaque courbe, la concentration en M/l, et la valeur de m' en volts.)

En opérant avec l'électrode de platine, dans les conditions précisées au chapitre V, nous avons obtenu pour tous les ions une droite $E - \log_{10} (I_d - I)$ de pente m' toujours supérieure à la valeur théorique.

En étudiant l'influence de différents facteurs, tels que la concentration, la température ou la vitesse de polarisation sur le courant de diffusion et les potentiels de demi-palier, nous avons en outre constaté que la pente m' peut varier pour une même décharge

dans de très larges proportions. Nous n'avons pas trouvé mention de ce phénomène important dans la littérature polarographique.

A titre d'exemple, nous examinerons l'évolution de m' et du potentiel de demi-palier en fonction de la concentration pour la réaction $\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$ (tabl. XVI et fig. 30).

TABLEAU XVI
Influence de la concentration sur les éléments de la courbe caractéristique
(électrode de platine tournante)

Réaction $\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$, en milieu NaNO_3 0,1 N (sans air)
800 tr/mn, 3 mV/s, 25°C

C	I_d	$E_{1/2}$	m'	α	k_s
(M/l)	(μA)	(V)	(V)		($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)
10^{-3}	73	0,12	0,469	0,286	$6,2 \cdot 10^{-5}$
$8 \cdot 10^{-4}$	61,3	0,15	0,357	0,343	$3,7 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-4}$	37,9	0,14	0,234	0,521	$1,9 \cdot 10^{-6}$
$3 \cdot 10^{-4}$	22,4	0,17	0,179	0,596	$1,1 \cdot 10^{-6}$
$2 \cdot 10^{-4}$	14,6	0,16	0,125	0,682	$2,3 \cdot 10^{-7}$
10^{-4}	8,1	0,183	0,117	0,755	$1,7 \cdot 10^{-7}$
10^{-4}	5,9	0,175	0,106	> 1	—
10^{-4}	4,7	0,185	0,084	»	—
$4 \cdot 10^{-5}$	1,64	0,175	0,0645	»	—

Ces résultats montrent que m' dépend de la concentration des ions dans la solution, par conséquent de la densité de courant. La valeur expérimentale ne tend vers la valeur théorique $\frac{0,059}{n}$ V que pour les plus faibles molarités, ce qui expliquerait l'accord des résultats de ROGERS [45].

Il semble bien que ce phénomène soit très général à l'électrode de platine. Ainsi dans la réduction de l'ion biplombite en milieu alcalin (NaOH 0,1 N) suivant la réaction établie par J. LINGANE [1], [59] (§ 5,4 c), nous avons trouvé que m' décroît de 0,378 à 0,084 V quand la concentration varie de $8 \cdot 10^{-4}$ à $8 \cdot 10^{-5}$ M/l.

En tout état de cause, l'expérience démontre que les équations (7,3) à (7,5), déduites de la théorie classique, ne sont pas vérifiées pour la décharge polarographique sur une électrode solide. L'hypothèse selon laquelle l'activité du métal déposé est indépendante de la densité de courant n'est plus valable. Nous devons donc repartir sur d'autres données pour rechercher l'équation de la caractéristique.

7,12 Équation cinétique de la vague polarographique.

Nous avons montré au second chapitre que l'équation caractéristique d'une réaction à l'électrode pouvait se mettre sous la forme très générale (§ 2,3) :

$$(2,20) \quad I = nFAk_s \left[C^{\circ}_O \exp - \frac{\alpha nF (E - E_0)}{RT} - C^{\circ}_R \exp \frac{(1 - \alpha) nF (E - E_0)}{RT} \right].$$

Appliquée à la décharge d'un ion métallique, cette équation s'écrit :

$$(7,6) \quad I = nFAk_s \left[C_{M^{n+}}^o \cdot \exp \frac{-\alpha nF(E - E_0)}{RT} - C_M^o \exp \frac{(1 - \alpha) nF(E - E_0)}{RT} \right]$$

où $C_{M^{n+}}^o$ et C_M^o désignent respectivement la concentration à la surface de l'électrode, des ions adsorbés et du métal déposé,

α le coefficient de transfert de la réaction directe

et k_s la constante de vitesse.

Nous n'étudierons pas ici le problème des faibles courants et n'envisagerons que le cas le plus fréquent en polarographie celui où la surtension dépassant $\frac{0,12}{n}$ V, il est possible de négliger le processus inverse. L'équation (7,9) peut alors se simplifier :

$$(7,7) \quad I = nFAk_s C_{M^{n+}}^o \exp \frac{-\alpha nF(E - E_0)}{RT}.$$

En tenant compte de la relation de diffusion (2,48) pour calculer $C_{M^{n+}}^o$, on obtient :

$$(7,8) \quad I = nFAk_s \cdot C \cdot \frac{(I_d - I)}{I_d} \cdot \exp \frac{-\alpha nF(E - E_0)}{RT}$$

dont on peut tirer l'expression du courant I :

$$(7,9) \quad I = \frac{nFAk_s \cdot C \cdot \exp \frac{-\alpha nF(E - E_0)}{RT}}{1 + \frac{nFAk_s \cdot C}{I_d} \cdot \exp \frac{-\alpha nF(E - E_0)}{RT}}.$$

En écrivant que $I = I_d/2$, au potentiel de demi-palier, on met l'équation (7,8) sous la forme :

$$(7,10) \quad I_d = nFAk_s C \exp \frac{-\alpha nF(E_{1/2} - E_0)}{RT},$$

qui peut s'écrire aussi, puisque $I_d = k_d \cdot C$:

$$(7,11) \text{ cf. (2,51)} \quad E_{1/2} = E_0 + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{nFAk_s}{k_d}.$$

En divisant membre à membre les équations (7,8) et (7,10), on obtient l'équation caractéristique de la vague polarographique, sous une forme simplifiée :

$$(7,12) \text{ cf. (2,50)} \quad E = E_{1/2} + \frac{RT}{\alpha nF} \cdot \ln \frac{I_d - I}{I}.$$

L'équation (7,11) montre que le potentiel de demi-palier $E_{1/2}$ dépend à la fois du coefficient de transfert α et de la constante de vitesse k_s .

L'équation (7,12) indique de son côté que le potentiel E en tout point de la vague est une fonction linéaire de $\ln \frac{I_d - I}{I}$. On peut ainsi déterminer α à partir de la pente de

la partie rectiligne de la courbe $E = f^o \left(\log_{10} \frac{I_d - I}{I} \right)$.

Nous avons appliqué cette méthode aux polarogrammes ayant permis précédemment de calculer m' pour différentes concentrations (fig. 31).

On s'aperçoit alors que les variations de m' avec la concentration correspondent à une évolution en sens inverse de α (tabl. XVI).

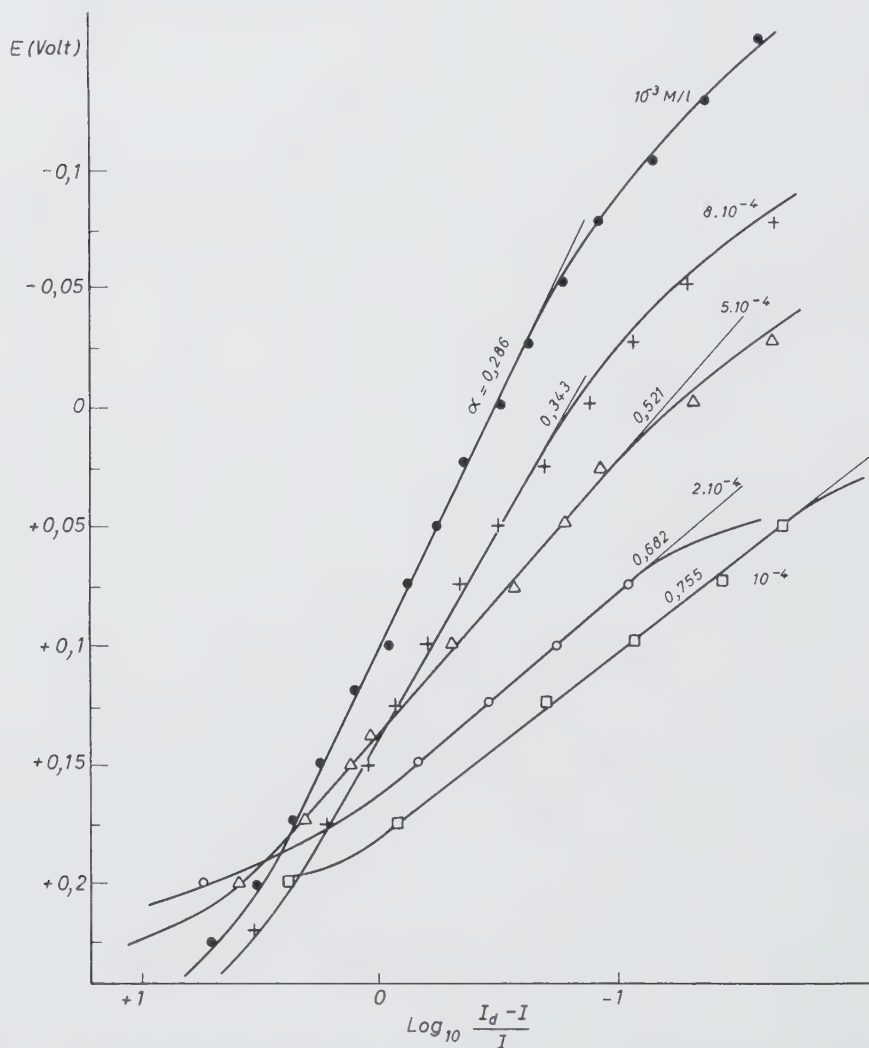


Fig. 31. — Relation $E - \log_{10} \frac{I_d - I}{I}$ à l'électrode de platine tournante, pour différentes concentrations.

Solution $\text{AgNO}_3/\text{NaNO}_3$ 0,1 N.

(Sur chaque courbe, la concentration en M/l, et la valeur de α).

On constate aussi à l'expérience, que pour une même concentration, α et $E_{1/2}$ peuvent prendre des couples de valeurs différentes. Les deux coefficients α et k_s dépendent en effet de l'état de surface et de l'énergie d'activation de la réaction. Aussi ne trouve-t-on entre le potentiel $E_{1/2}$ et la concentration d'une part, $E_{1/2}$ et α d'autre part, que les relations fournies par les équations (7,11) et (7,12).

Cela signifie encore, qu'il n'est pas possible de déterminer d'avance ni α , ni $E_{1/2}$, en fonction d'un paramètre tel que la concentration. On peut néanmoins prévoir dans quel sens il les fera varier.

On peut enfin utiliser l'équation (7,11), pour déterminer la valeur de k_s — tous les autres termes $E_{1/2}$, α , k_s étant connus à partir de la caractéristique courant-tension — en la mettant sous la forme :

$$(7,13) \quad k_s = \frac{k_d}{nFA} \exp \frac{\alpha nF}{RT} (E_{1/2} - E_0).$$

Nous avons groupé dans les deux dernières colonnes du tableau XVI, les valeurs de α et k_s , obtenues par cette méthode.

REMARQUE. — I. — On peut observer que pour les faibles concentrations, alors que m' est encore supérieur à la valeur théorique de 0,059 V, α présente une valeur anormale supérieure à 1. Le courant de diffusion est aussi irrégulier, bien plus faible que la valeur attendue de la relation linéaire $I_d = k_d \cdot C$.

Nous supposons que, dans ce cas, il y aurait lieu de tenir compte de la réaction inverse pour établir l'équation de la vague. On peut aussi admettre que le dépôt n'est pas suffisant pour constituer une couche monomoléculaire complète [77].

II. — Nous avons constaté que, pour une concentration de $2 \cdot 10^{-4}$ M/l, la constante k_s reste toujours de l'ordre de 10^{-7} cm/s⁻¹, quand varie la vitesse de rotation de 300 à 1 000 tr/mn, ce qui semble indiquer que celle-ci ne modifie que le processus de diffusion et non la décharge. Au contraire k_s décroît faiblement avec la vitesse de polarisation, puis diminue brutalement au-dessus de 4,8 mV/s, pour n'être plus que de l'ordre de 10^{-9} cm/s⁻¹ à 7,2 mV/s, signifiant que la vitesse de la réaction décroît avec la vitesse de polarisation. Il n'a pas été possible de tirer un enseignement du rôle de la température, en raison de la dispersion des valeurs de α et k_s .

L'examen de la caractéristique courant-tension fournit donc un certain nombre de renseignements importants sur le processus de la décharge. Nous allons montrer que les mesures d'impédance de la cellule permettent d'atteindre également ces différents coefficients.

7,2 IMPÉDANCE FARADIQUE DE LA RÉACTION

7,21 Rôle de la fréquence.

Au second chapitre, nous avons montré que l'impédance faradique apparaît d'autant plus haut en fréquence que la réaction est plus rapide. L'examen de la caractéristique courant-tension, que nous venons de faire, nous a permis de constater que la réaction de décharge des ions argent sur le platine était assez lente.

Nous avons déjà avancé cette idée en montrant précédemment qu'il était nécessaire de descendre au-dessous de 100 Hz pour observer dans de bonnes conditions un minimum du module de l'impédance de la cellule au potentiel de demi-palier, alors que celui de la décharge des ions cadmium sur le mercure est encore visible au-dessus de 1 000 Hz [32].

Nous en donnons une nouvelle confirmation avec le tableau de l'impédance et de ses composantes en fonction de la fréquence (tabl. XVII, fig. 32). Les valeurs sont prises au potentiel de + 0,3 V. Le courant de diffusion, au pied de la vague, reste alors

très faible, ce qui permet d'effectuer la mesure sans tracer un polarogramme pour chaque fréquence, c'est-à-dire risquer de modifier les termes α et k_s . En compensation de cet avantage, le phénomène est moins sensible qu'au demi-palier.

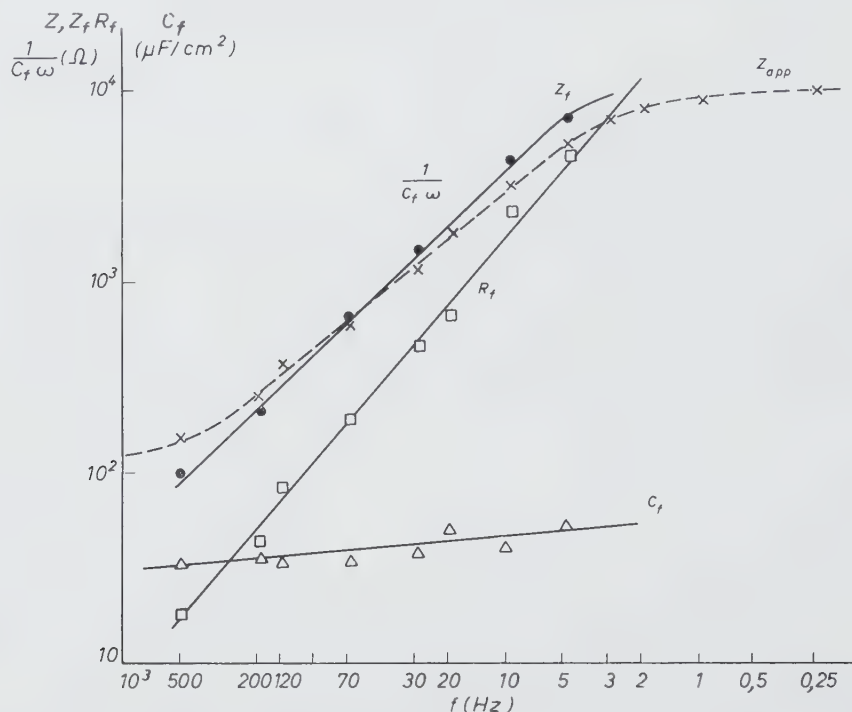


Fig. 32. — Impédance apparente de la cellule et impédance faradique de la réaction en fonction de la fréquence, au potentiel + 0,3 V (électrode de platine tournante) ($I_{\text{eff}} = 5 \mu\text{A}$, 20 Hz).
Solution AgNO_3 10^{-3} M/l, NaNO_3 0,1 N.

TABLEAU XVII

Impédance faradique de la réaction $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$,
en fonction de la fréquence ($I_{\text{eff}} = 5 \mu\text{A}$),
au potentiel $E = + 0,3$ V
Solution AgNO_3 10^{-3} M/l, NaNO_3 0,1 N

f (Hz)	$ Z _{\text{app}}$ (Ω)	$ Z _f$ (Ω)	R_f (Ω)	$X_f = \frac{1}{C_f \omega}$ (Ω)	C_f ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
10 000	113	—	—	—	—
1 000	126	—	—	—	—
500	151	97	19	96	35,4
200	248	227	40	226	37,4
120	376	415	97	403	35,0
70	610	720	193	695	34,8
30	1 250	1 540	488	1 460	38,6
10	3 270	4 760	2 520	4 040	42,0
5	5 350	7 350	4 870	5 510	57,6
2	8 560				
1	9 500				
0,25	10 000	Sans décomposition			
0,1	10 000				
0,05	10 000				
0,01	12 000				
0,005	13 000				

En comparant ces données avec les mesures d'impédance en absence de décharge, on voit effectivement qu'il est nécessaire de descendre au-dessous de 100 Hz pour que $|Z|$ soit nettement inférieur à $|Z_0|$, c'est-à-dire marque l'apparition d'une impédance $|Z_f|$ en parallèle sur $|Z_0|$.

On remarque encore, différenciant ces résultats des données du chapitre VI, que le phénomène d'infléchissement de $|Z|$ en très basse fréquence, se produit dès quelques hertz, pour des valeurs de $|Z|$ beaucoup plus faibles (environ 10 000 Ω).

Nous avons déjà avancé à ce sujet l'hypothèse de l'apparition d'une impédance faradique, qui serait la manifestation d'une réaction, engendrée sous l'influence du courant alternatif dès que le balayage en tension de part et d'autre du potentiel continu imposé atteint une certaine amplitude. Celle-ci dépend évidemment de l'allure de la caractéristique. Le potentiel de décharge des ions Ag^+ étant très voisin de + 0,3 V, il suffit d'une faible surtension alternative, pour qu'on décrive la partie ascendante de la vague polarographique.

Le potentiel de l'électrode oscille entre deux valeurs A et B, dissymétriques par rapport à la tension continue + 0,3 V. La tension ΔU ainsi apparue ne dépend plus uniquement de la fréquence, mais aussi du temps. La borne la plus négative A reste fixe, tandis que B augmente de quelques millivolts à chaque période, c'est-à-dire que l'électrode se polarise de plus en plus positivement.

Cela signifie que le bilan énergétique des deux réactions directe et inverse du processus : $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$, n'est pas nul au cours d'une période du signal alternatif.

L'impédance à son tour varie avec la polarisation. La tension périodique aux bornes de la cellule n'est plus symétrique par rapport à l'origine des tensions et présente des déformations harmoniques en relation avec l'irréversibilité des processus direct et inverse. On peut calculer la valeur de $|Z|$ aux limites A et B. Ainsi, sur l'exemple du tableau XVII, la valeur exacte de $|Z|$ à 0,005 Hz, n'est pas 13 000 Ω , mais est comprise entre $|Z_A| = 11\,400$ et $|Z_B| = 14\,000$ Ω , pour une période où le potentiel de l'électrode variait de A = + 0,24 à B = + 0,38 V.

Cette observation renforce l'hypothèse d'une impédance faradique provoquant l'infléchissement de $|Z|$. Elle montre, en tous cas, que pour pouvoir donner à l'impédance mesurée son sens habituel, il est nécessaire en basse fréquence d'opérer avec une tension alternative d'autant plus faible que la pente de la caractéristique est plus grande. Étant donné l'ordre de grandeur de l'impédance, cela suppose l'emploi de courant de 10^{-8} A, voire même plus faible. Nous ne connaissons pas d'exemples de pareilles mesures en électrochimie.

En conclusion, pour étudier l'impédance faradique de la décharge, il faut donc se placer au-dessous de 100 Hz, mais au-dessus du point d'infléchissement de $|Z|$ et de redressement faradique visible. Ce domaine est, bien entendu, valable pour la réaction précitée et devrait être redéterminé pour tout autre processus.

Pour un examen plus approfondi se pose le problème de la séparation des composantes faradiques de l'impédance apparente, c'est-à-dire en fait du choix d'un schéma représentatif de la cellule. Nous avons abordé cette question, en absence de décharge, au chapitre précédent. Sans faire aucune option définitive entre les figures 26 a, b et c envisagées, on peut cependant effectuer la séparation de Z_f , en conservant la plus simple d'entre elles (26 a), et en admettant que Z_f est en parallèle sur l'ensemble $R_a - C$ (fig. 26 a, en tirets).

7,22 Méthode de calcul de R_f et C_f .

Nous avons utilisé une méthode graphique inspirée de P. DELAHAY [9] pour séparer Z_f en parallèle sur Z_d ($R_d - C$ en série) (fig. 26 a).

La mesure du module de Z et du déphasage entre la tension alternative aux bornes de la cellule et le courant, qui est pris dans le calcul comme origine des phases, nous fournit les éléments de la relation :

$$V = Z \cdot I$$

ou, en notation complexe :

$$(7,14) \quad V_m \cdot e^{j\varphi} = Z \cdot I_m \quad \text{avec} \quad |Z| = \frac{V_m}{I_m},$$

V_m et I_m étant les valeurs maximales de ces fonctions sinusoïdales.

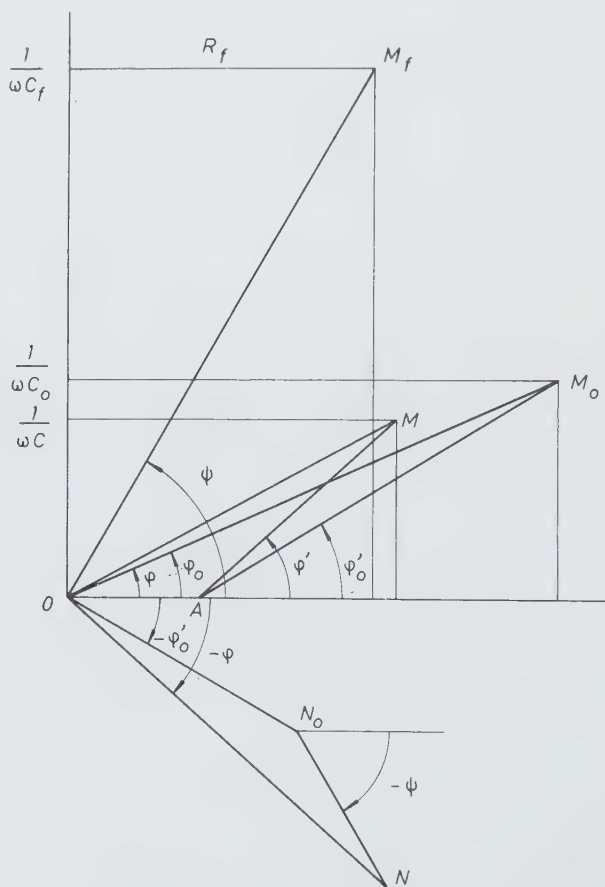


Fig. 33. — Méthode graphique de calcul de l'impédance faradique à partir de l'impédance apparente mesurée.

Soit $\vec{OM}$, le vecteur représentant la quantité complexe Z ($|Z|$, φ). On retranche le vecteur $\vec{OA}$ figurant R_e , résistance pure ne donnant pas lieu à un déphasage. La différence AM ($|Z'|$, φ') est l'impédance des éléments en parallèle Z_d , Z_f . On effectue la même opération sur l'impédance Z_0 de la cellule en absence de décharge, de façon à soustraire encore la résistance de l'électrolyte. Le résultat donne cette fois directement

$\overrightarrow{AM_0}$ ($|Z'_0|, \varphi'_0$) qui n'est autre que l'impédance Z_d . On calcule alors l'inverse de Z_f , en retranchant du vecteur $\overrightarrow{ON} \left(\left| \frac{1}{Z_f} \right|, -\varphi' \right)$, le vecteur $\overrightarrow{ON_0} \left(\left| \frac{1}{Z'_0} \right|, -\varphi'_0 \right)$. La différence $\overrightarrow{N_0N}$ représente alors l'admittance $\frac{1}{Z_f} \left(\left| \frac{1}{Z_f} \right|, -\psi \right)$. L'inverse est facile à obtenir. Il reste à calculer :

$$(7,15) \quad R_f |Z_f| \cdot \cos \psi \quad \text{et} \quad X_f = \frac{1}{\omega C_f} = |Z_f| \cdot \sin \psi,$$

Le croquis de la *figure 33* résume ces opérations (par commodité pour le dessin, nous avons adopté deux échelles différentes pour les impédances et les admittances).

La précision de la méthode est surtout limitée par la nécessité d'effectuer deux mesures de $|Z|$ et $|Z_f|$ sur deux solutions différentes, c'est-à-dire par la mauvaise reproductibilité des mesures d'impédances aux électrodes non renouvelées. On peut estimer que la marge d'erreur sur Z_f est de l'ordre de 20 à 30 %.

7,23 Variation de l'impédance faradique pendant la décharge.

En appliquant cette méthode en chaque point de la vague polarographique, on peut vérifier que le minimum de l'impédance apparente de la cellule au potentiel de demi-palier, est bien dû à la variation dans le même sens de $|Z_f|$ et que la capacité faradique correspondante passe alors par un maximum. La résistance R_f ne présente pas, en général, d'évolution aussi marquée (tabl. XVIII, *fig. 34*).

TABLEAU XVIII
Impédance faradique en fonction de la polarisation
Décharge $Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$
(Solution $AgNO_3$ $2,5 \cdot 10^{-4}$ M/l, $NaNO_3$ 0,1 N)
 $I_{eff} = 5 \mu A$, 20 Hz

U	I	$ Z _{app}$	$ Z_f $	R_f	C_f
(V)	(μA)	(Ω)	(Ω)	(Ω)	($\mu F/cm^2$)
+ 0,4	0,4	808	870	240	10,2
+ 0,32	0,8	656	675	189	13,1
+ 0,28	1,4	500	479	126	183
+ 0,24	4,9	470	439	119	200
+ 0,22	8,0	445	403	127	224
+ 0,20	11,2	440	397	125	226
+ 0,18	14,0	490	474	141	186
+ 0,16	16,4	530	502	59	170
+ 0,12	19,3	610	655	74	130
+ 0,08	22,2	675	764	64	112

Ces résultats sont en fait très importants, puisqu'ils prouvent, que même pour une réaction lente, il existe une impédance faradique et un minimum de celle-ci au demi-palier. Mais l'expérience démontre qu'il est nécessaire pour l'observer, d'opérer avec une fréquence d'autant plus basse que la réaction est plus lente.

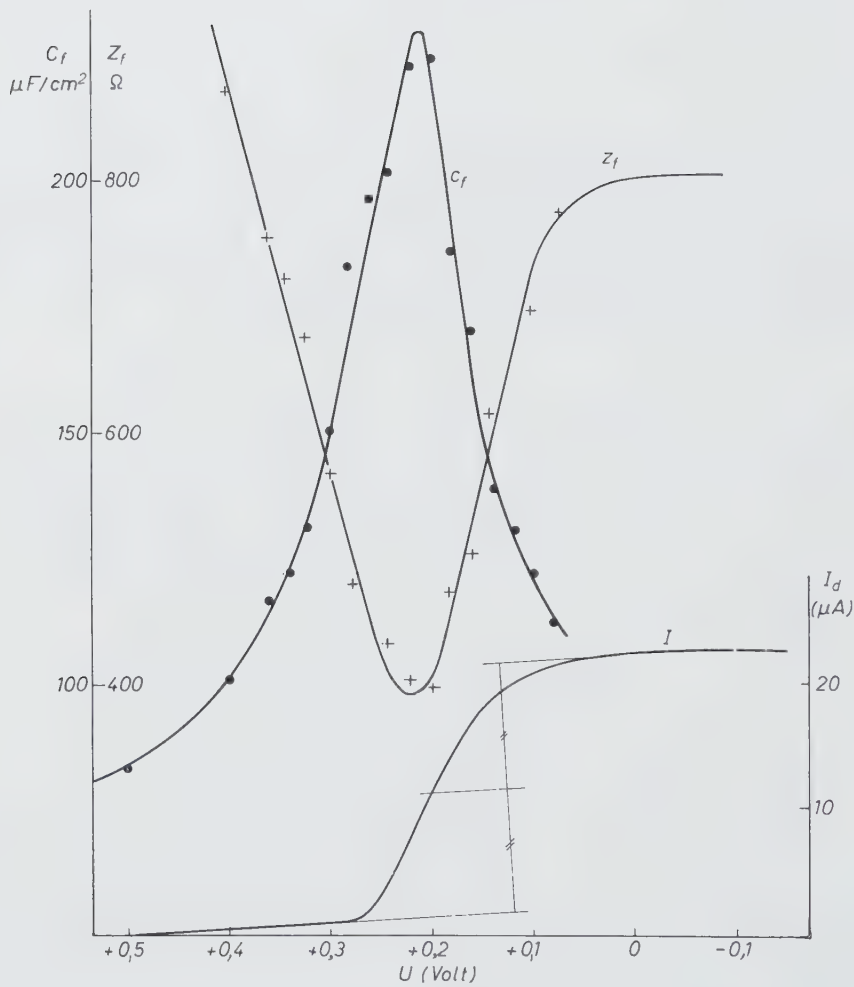


Fig. 34. — Impédance faradique pendant la décharge polarographique à l'électrode de platine tournante ($I_{eff} = 5 \mu A$, 20 Hz).
Solution $AgNO_3$ $2,5 \cdot 10^{-4}$ M/l, $NaNO_3$ 0,1 N $\cdot E_{2/3} = + 0,20$ V.

7,24 Rôle de la concentration.

Nous avons montré au second chapitre, à l'aide des équations (2,55) et (2,56) que les composantes de l'impédance faradique $|Z_f|$, R_f , $\frac{1}{C_f}$ étaient inversement proportionnelles à la concentration.

Il n'existe malheureusement pas de relation semblable avec le courant différentiel mesuré par la méthode de BREYER et GUTMANN. Cela explique les difficultés rencontrées par les promoteurs de la polarographie en courant alternatif, pour après en avoir fait une méthode qualitative, parvenir à des résultats quantitatifs aussi précis que l'examen du courant de diffusion.

En général, on se contente de tracer une courbe d'étalonnage dont les ordonnées sont prises en unités arbitraires. Dans les meilleures circonstances avec l'électrode à goutte de mercure, cette courbe est voisine d'une droite, mais elle ne l'est jamais pour des ions comme le nickel, ni en présence de plusieurs décharges consécutives. Dans certains cas, on a même observé l'absence de courant différentiel, ce qui a conduit à l'erreur d'admettre que celui-ci n'existe que pour une réaction rapide [5].

Nous devons en effet faire remarquer que la proportionnalité entre $|Z_f|$, R_f , $\frac{1}{C_f}$ et l'inverse de la concentration n'est rigoureusement vraie que dans le cas où l'équation caractéristique peut être déduite de la formule de NERNST, c'est-à-dire pour les réactions très rapides à l'électrode à goutte.

A l'électrode de platine tournante, nous avons par contre démontré que l'équation de la décharge devait se mettre sous la forme (7,12) et que le coefficient de transfert α dépendait de la concentration. $\theta_{1/2}$ et $h_{1/2}$ (2,55) (2,56) ne sont donc plus proportionnels à $\frac{1}{C}$.

L'impédance faradique se met alors sous la forme générale (2,37), (2,38) :

$$(2,37) \quad R_f = \frac{-RT}{n^2 F^2 A \alpha C^0} \left[\frac{1}{k_s} \cdot \exp \frac{\alpha n F (E - E_0)}{RT} + \frac{1}{(2 \cdot \omega \cdot D_0)^{1/2}} \right];$$

$$(2,38) \quad C_f = \frac{-n^2 \cdot F^2 \cdot A \alpha \cdot C^0}{RT} \left(\frac{2 D_0}{\omega} \right)^{1/2}.$$

On peut encore remplacer C^0 par son expression en fonction du courant de diffusion (2,48). Les relations obtenues restent difficiles à utiliser puisqu'elles contiennent à la fois I et E . On peut les simplifier cependant en prenant les valeurs au demi-palier :

$$(7,16) \quad R_{f,1/2} = \frac{-2RT}{n^2 F^2 A \alpha C} \left[\frac{1}{k_s} \cdot \exp \cdot \frac{\alpha n F (E_{1/2} - E_0)}{RT} + \frac{1}{(2 \cdot \omega \cdot D_0)^{1/2}} \right];$$

$$(7,17) \quad C_{f,1/2} = \frac{-n^2 F^2 A \alpha C}{RT} \cdot \left(\frac{D_0}{2\omega} \right)^{1/2}.$$

On remarque qu'aucun des termes R_f , $\frac{1}{C_f}$ et a fortiori $|Z_f|$ n'est proportionnel à $\frac{1}{C}$, puisque α est lui-même fonction de la concentration.

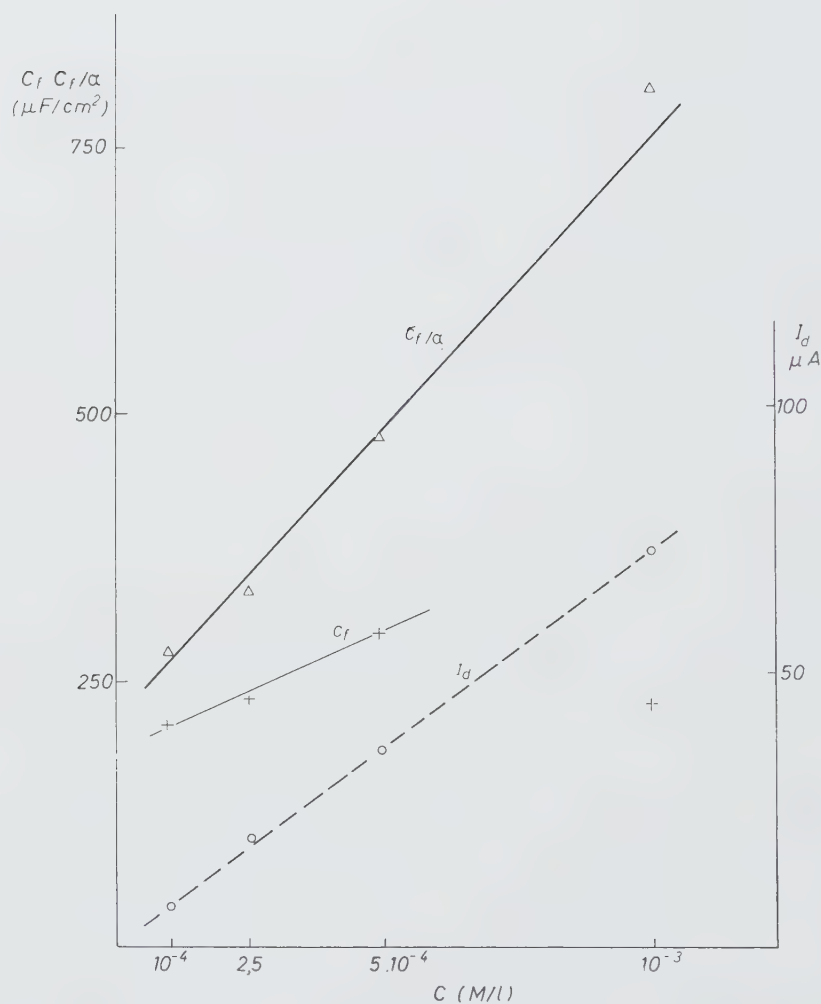


Fig. 35. — Relation entre la capacité faradique et la concentration de l'ion réductible dans la solution, à l'électrode de platine tournante ($I_{eff} = 5 \mu A$, 20 Hz).
Solution $AgNO_3/NaNO$ 0,1 N $\left(I_{so}, C_f +, \frac{C_f}{\alpha} \Delta \right)$.

Les calculs effectués à partir des mesures d'impédance à différentes concentrations, confirment ces résultats. En calculant le coefficient α à l'aide des courbes courant-tension, nous avons pu vérifier que le rapport $\frac{C_f \cdot 1/2}{\alpha}$ est effectivement proportionnel à la concentration dans tout le domaine où la mesure a été effectuée de 10^{-4} à 10^{-3} M/l, conformément à la relation (7,17) (tabl. XIX, fig. 35).

TABLEAU XIX
Impédance faradique en fonction de la concentration

Décharge $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$
(Solution $\text{AgNO}_3/\text{NaNO}_3$ 0,1 N)
 $I_{\text{eff}} = 5 \mu\text{A}$, 20 Hz

C	I_d	$C_f 1/2$	α	$\frac{C_f 1/2}{\alpha}$
(M/l)	(μA)	($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)		($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
10^{-3}	73	225	0,280	800
$5 \cdot 10^{-4}$	37,5	292	0,614	475
$2,5 \cdot 10^{-4}$	19,5	232	0,702	330
10^{-4}	7,7	208	0,754	276

REMARQUE. — Le coefficient α varie peu dans cette expérience pour les faibles concentrations, ce qui pourrait laisser croire à une linéarité grossière de C_f avec C entre 10^{-4} et $5 \cdot 10^{-4}$ M/l, mais le doute n'est pas possible pour 10^{-3} M/l. La comparaison des valeurs de α en fonction de la concentration, montre en effet que la variation est moins sensible pour une mesure faite point par point (tabl. XIX) que pour un polarogramme enregistré, la vitesse de polarisation 3 mV/s étant pourtant faible (tabl. XVI).

La méthode de polarographie en courant alternatif est donc quantitative, quelle que soit la vitesse de la réaction de décharge, à condition de connaître à la fois, la capacité faradique et le coefficient de transfert. On peut ajouter à ce sujet que la méthode basée sur la mesure des composantes de l'impédance présente ainsi un avantage certain sur la méthode du courant différentiel.

7,25 Détermination de α et k_s .

Si on ne poursuit pas un but analytique, la connaissance des composantes de l'impédance faradique devrait permettre inversement de déterminer α et k_s .

Nous avons vu en effet, d'après les relations (2,37), (2,38) qu'en représentant $\frac{1}{I_f C_f \cdot \omega}$ et R_f en fonction de $\omega^{-1/2}$, les deux courbes obtenues devraient être des droites parallèles dont la pente permettrait de calculer α , et l'écart d'ordonnées k_s .

Le calcul de R_f et $\frac{1}{C_f \cdot \omega}$ (tabl. XVII), montre que ces quantités ne sont des fonctions linéaires en $\omega^{-1/2}$, que dans un très faible intervalle, de 500 à 70 Hz environ, et que les droites représentatives ne sont pas parallèles (fig. 36).

NOTE. — On pouvait aussi déduire ce résultat de la *figure 32*. Les courbes, $\log R_f$ $\log \frac{1}{C_f \omega}$ (cette dernière confondue avec $\log |Z_f|$ à l'échelle de la *fig. 32*) en fonction de $\log f$, devraient être des droites de pente $-1/2$, pour que R_f et $\frac{1}{C_f}$ soient des fonctions parallèles linéaires en $\omega^{-1/2}$.

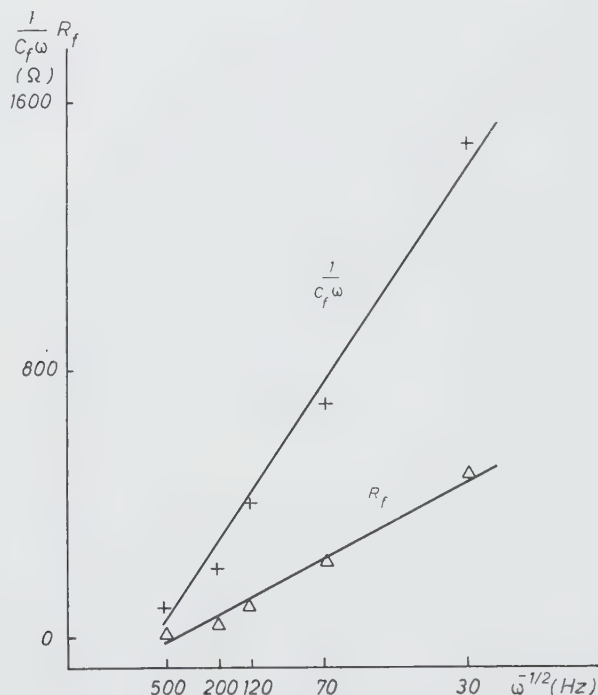


Fig. 36. — Impédance faradique de la réaction, en fonction de $\omega^{-1/2}$, au potentiel $+0,3 \text{ V}$ (électrode de platine tournante) ($I_{\text{eff}} = 5 \mu\text{A}$, 20 Hz).
Solution $\text{AgNO}_3 \ 10^{-3} \text{ M/l}$, $\text{NaNO}_3 \ 0,1 \text{ N}$.

On peut essayer d'expliquer cet écart des résultats avec la théorie. Tout d'abord il faut faire la part des erreurs expérimentales. Nous avons vu au chapitre précédent, que l'impédance de la cellule, en absence de décharge, est très difficile à déterminer, en raison de la mauvaise reproductibilité des mesures à l'électrode de platine. Nous avons aussi constaté que, même dans ce cas, la résistance et la capacité apparente de la cellule variaient avec la fréquence, et nous avons été obligés d'admettre que ces valeurs pouvaient être transposées sans modification dans le calcul de Z_f , en présence d'une décharge. De tout cela résulte une certaine indétermination sur les éléments du schéma à soustraire de l'impédance apparente pour atteindre Z_f .

Cet écart avec la théorie signifie également que l'impédance faradique n'est pas rigoureusement une impédance de diffusion et que la cinétique joue un rôle, même en basse fréquence. Autrement dit, la résistance de polarisation θ n'est pas constante, quand varie la fréquence. Nous avons déjà rencontré et étudié un cas semblable au chapitre IV avec une électrode à goutte, et montré que θ pouvait, sous certaines conditions dépendre de la fréquence et de l'amplitude du signal superposé. Le phénomène est encore plus sensible avec les électrodes solides.

On ne peut donc pas dans ces conditions déterminer α et k_s , à l'aide de cette théorie, sous sa forme actuelle tout au moins, puisque ces coefficients varient avec la fréquence. Loin de constituer un résultat négatif au passif de la théorie de l'impédance faradique, cette divergence révèle bien la complexité du phénomène de transfert de charge au niveau de l'électrode, et confirme la nécessité de poursuivre ces mesures d'impédance dans le plus large domaine de fréquence, pour comprendre le sens à donner à la variation de α et k_s .

Depuis l'achèvement de ce travail, deux éléments sont apparus, qui peuvent contribuer à perfectionner ces mesures et augmenter leur précision : d'une part la mise au point pour la polarographie analytique, d'une électrode à goutte de mercure stationnaire, que son inventeur W. KEMULA a appelée « goutte pendante » [78] et d'autre part, le développement des phasemètres et potentiostats électroniques, permettant de travailler à potentiel contrôlé. Il sera alors possible d'ajouter à l'un de ces appareillages, un dispositif de mesure de l'impédance à fréquence variable, permettant de choisir la fréquence la plus appropriée à la vitesse de réaction des ions analysés.

CONCLUSION

Cette étude expérimentale a montré, qu'à toute réaction chimique impliquant un transfert de charge, au niveau d'une électrode solide ou liquide, correspondait une impédance faradique.

Nous avons mis en évidence, en étudiant l'impédance jusqu'aux fréquences industrielles avec l'électrode à goutte de mercure et bien au-dessous avec l'électrode de platine tournante, que les lois généralement admises ne sont valables que dans un étroit domaine de fréquence et d'amplitude du signal superposé.

L'impédance faradique apparaît comme la somme de deux termes. Le premier analogue à une résistance dépend essentiellement de la cinétique de la réaction. Le second, au contraire, rend compte du phénomène de diffusion et ses composantes, résistance et capacité, peuvent être mises sous la forme de fonctions linéaires en $\omega^{-1/2}$. Pour toute réaction, il existe une fréquence au-dessous de laquelle l'impédance faradique échappe au contrôle de la cinétique et ne dépend que du terme de diffusion. Cette fréquence limite n'est en fait caractéristique de la vitesse de réaction, que dans la mesure où l'amplitude du courant alternatif est suffisamment faible pour ne pas modifier la cinétique de la réaction elle-même.

Il est très difficile de déterminer ainsi la vitesse de la réaction à partir d'une mesure du seul module de l'impédance de la cellule. Par contre, la décomposition de l'impédance faradique en ses composantes résistance-capacité permet par un calcul théorique d'atteindre directement le coefficient de transfert α et la vitesse k_s de la réaction.

La fréquence limite diminue avec la vitesse k_s . Aussi avons-nous adapté un appareillage permettant de mesurer le module de l'impédance jusqu'à 0,005 Hz et ses composantes jusqu'à 0,5 Hz environ, et choisi, pour poursuivre ces mesures, une micro-électrode de platine tournante, mieux appropriée que l'électrode à goutte de mercure aux mesures en basse fréquence.

Ainsi conduit à étudier le comportement de ce type d'électrode solide en analyse polarographique, nous avons montré que la vitesse de décharge d'un ion métallique sur une électrode de platine était lente et que l'équation déduite des lois de l'équilibre thermodynamique n'était pas satisfaite. Nous avons mis en évidence un phénomène de variation avec la concentration du coefficient de transfert de la réaction et montré que l'équation caractéristique doit tenir compte de la surtension, c'est-à-dire du rôle joué par la cinétique de la réaction.

Nous avons également constaté que l'impédance d'une telle électrode, comporte, même en l'absence de toute réaction électrochimique et tension continue appliquée, un terme de polarisation non négligeable, vraisemblablement causé par la diffusion sous l'effet du courant alternatif des faibles quantités résiduelles d'oxygène dissous.

La nécessité de descendre au-dessous de 100 Hz, pour observer des variations sensibles de l'impédance faradique pendant la décharge, confirme les conclusions sur la vitesse de la réaction, que nous avons avancées à partir de l'étude de la caractéristique courant-tension.

La séparation des composantes de l'impédance faradique de la réaction de décharge à l'électrode de platine, nous a permis d'établir que celles-ci ne suivaient des lois de variations linéaires en $\omega^{-1/2}$ que dans un domaine de fréquences très étroit. L'impédance faradique n'est donc pas une impédance de diffusion pure, ce qui rend impossible la détermination d'une valeur unique des coefficients α et k_s , indépendante de la fréquence et de l'amplitude du signal superposé.

Nous avons pu néanmoins établir que la capacité faradique est une fonction linéaire du produit αC , du coefficient α déterminé à partir de la courbe courant-tension, et de la concentration C dans la solution de l'espèce ionique impliquée dans le processus de transfert de charge. La résistance et le module de l'impédance faradique ne suivent pas de lois aussi simples, ce qui explique que le courant différentiel, mesuré dans la méthode de polarographie en courant alternatif, ne soit pas une fonction linéaire de la concentration.

D'une utilisation analytique par conséquent assez délicate, la mesure de l'impédance faradique conserve tout son intérêt dans l'étude de la cinétique de la réaction.

De nouvelles possibilités semblent du reste offertes dans l'étude des réactions lentes, par l'emploi des très basses fréquences, qui rendent possible l'observation d'un phénomène en évolution, mieux que ne le ferait une polarisation continue variable.

D'autres recherches en ce domaine conduiront vraisemblablement à une connaissance plus intime du processus de transfert d'énergie à l'interface métal-solution pendant l'électrolyse.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] I. M. KOLTHOFF. — *Polarography*. Inter-Sciences publisher. New York (1952).
- [2] M. VON STACKELBERG. — *Polarographische Arbeitsmethoden*. Walter de Gruyter Verlag 1950. Berlin.
- [3] C. MAC ALEAVY. — *Belg. Pat.* 443.003 (1941).
- [4] B. BREYER et F. GUTMANN. — *Transactions of the Faraday Society*, 42, 645 (1946).
- [5] B. BREYER, F. GUTMANN, H. H. BAUER. — *Osterreichische Chemiker Zeitung*, 5/6, 67 (1956).
- [6] B. BREYER et S. HACOBIAN. — *Australian Journal of Chemistry*, 9, 1, 7 (1956).
- [7] F. BREYER et S. HACOBIAN. — *Australian Journal of Chemistry*, 7, 3, 225 (1954).
- [8] D. C. GRAHAME. — *Journal of the American Chemical Society*, 68, 301 (1946).
- [9] P. DELAHAY. — *New instrumental methods in electrochemistry*. Intersciences Publisher (1954).
- [10] P. DELAHAY. — *Recueil de Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 67, 165 (1948).
- [11] F. BREYER, H. H. BAUER et S. HACOBIAN. — *Australian Journal of Chemistry*, 8, 3, 332 (1955).
- [12] A. KALYANASUNDARAM. — *Proceedings of the Indian Academy of Sciences*. Section A 33, 316 (1951).
- [13] M^{me} FOURNIER. — *Journal de Chimie-Physique*, 49 C. 183 (1952).
- [14] G. S. BUCHANAN et R. L. WERNER. — *Australian Journal of Chemistry*, 7, 3, 239 (1954).
- [15] D. C. GRAHAME. — *Chemical Reviews*, 41, 441 (1947).
Journal of the American Chemical Society, 2975 (1949).
- [16] D. C. GRAHAME. — *Journal of the Electrochemical Society*, 99, 12, 370 C (1952).
- [17] J. E. B. RANGLES. — *Discussions of the Faraday Society*, 1, 11 (1947).
- [18] J. E. B. RANGLES et K. W. SOMERTON. — *Transactions of the Faraday Society*, 48, 828 et 937 (1952).
- [19] I. TACHI et T. KAMBARA. — *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 28, 1, 25-41 (1955).
- [20] FRUMKIN A. N. et ses collaborateurs. — *Cinétique des phénomènes aux électrodes* (Moscou, 1952).
- [21] K. J. VETTER. — *Zeitschrift für Elektrochemie*, 59, 7/8, 596 (1955).
Zeitung für Physicalische Chemie, 199, 285 et 300 (1952).
- [22] H. GERISCHER. — *Zeitschrift für Physicalische Chemie*, 158, 286 (1951).
Zeitschrift für Physicalische Chemie, 1, 5/6, 278 (1954).
Zeitschrift für Elektrochemie, 58, 1, 9 (1954).
Zeitschrift für Elektrochemie, 59, 7/8, 596 et 604 (1955).
Zeitschrift für Elektrochemie, 3, 1/2, 16 et 4, 1/2, 10 (1955).
- [23] H. GERISCHER et M. KRAUSE. — *Zeitschrift für Physicalische Chemie*, 14, 3/4, 184 (1958).
- [24] E. DARMOIS. — *Conductibilité des électrolytes* (Centre de Documentation Universitaire. Paris).
- [25] S. GLASSTONE, K. LAIDER et H. EYRING. — *The theory of rate processes* (1941).

- [26] R. AUDUBERT. — *Cinétique électrochimique*. Presses Universitaires de France (1955).
- [27] B. V. ERSHLER. — *Discussions of the Faraday Society*, 1, 269 (1947).
- [28] E. WARBURG. — *Annalen der Physik*, 67, 493 (1899); 6, 125 (1901).
- [29] N. BOULANGER. — Diplôme d'Etudes Supérieures, 1954. Paris.
- [30] M. GARRAUD. — Diplôme d'Etudes Supérieures, 1954. Paris.
- [31] M. BOUGON. — Diplôme d'Etudes Supérieures, 1955. Paris.
- [32] L. VIET. — Diplôme d'Etudes Supérieures, 1956. Paris.
- [33] I. EPELBOIN, M. FROMENT, L. VIET. — *Archives des Sciences*, 10, 76 (1957).
- [34] M. PROSKURNIN et A. FRUMKIN. — *Transactions of the Faraday Society*, 31, 110 (1935).
- [35] D. C. GRAHAME. — *Journal of Chemical Physics*, 23, 1725 (1955).
- [36] J. BOURZEIX. — Diplôme d'Etudes Supérieures (en cours).
- [37] I. TACHI et T. KAMBARA. — *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 28, 1, 25-41 (1955).
- [38] T. KAMABARA. — *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 27, 8, 523-34 (1954).
- [39] M^{me} ROBERT. — Thèse en cours.
- [40] S. GLASSTONE et G. D. REYNOLDS. — *Transactions of the Faraday Society*, 29, 399 (1933).
- [41] H. A. LAITINEN et I. M. KOLTHOFF. — *Journal of Physical Chemistry*, 45, 1061 (1941).
- [42] S. D. MILLER. — *Trudy Vsesojuznogo Konf. Anal. Khimii*, 2, 551 (1943).
- [43] C. J. O. R. MORRIS. — *Analyst*, 72, 298 (1947).
- [44] R. A. OLSON, F. S. BRACKETT et R. G. CRICKARD. — *Journal of general Physiology*, 32, 681-703 (1949).
- [45] L. B. ROGERS, H. H. MILLER, R. B. GOODRICH, A. STEHNEY. — *Analytical Chemistry*, 21, 7, 777 (1949).
- [46] E. M. SKOBETS, P. P. TUROV et V. D. RYABOKON. — *Zavodskaya Laboratoriya*, 15, 912 (1949).
- [47] W. NERNST et E. S. MERRIAM. — *Zeitschrift für Physicalische Chemie*, 52, 235 (1905).
- [48] H. A. LAITINEN et I. M. KOLTHOFF. — *Journal of Physical Chemistry*, 45, 1079 (1941).
- [49] D. J. FERRETS et C. S. G. PHILLIPS. — *Transactions of the Faraday Society*, 51, 3, 390 (1955).
- [50] A. EUCKEN. — *Zeitschrift für Elektrochemie*, 38, 341 (1932).
- [51] H. GOLDSCHMIDT. — *Zeitschrift für Elektrochemie*, 7, 263 (1900).
- [52] F. HABER et R. RUSS. — *Zeitschrift für Physicalische Chemie*, 47, 257 (1904).
- [53] O. H. MÜLLER. — *Journal of the American Chemical Society*, 69, 2992 (1947).
- [54] K. HONDA. — Thèse d'Université. Paris (1957).
- [55] G. CHARLOT. — *Théorie et méthode nouvelle d'analyse qualitative*. Masson. Paris (1949).
- [56] I. M. KOLTHOFF, N. TANAKA. — *Analytical Chemistry*, 26, 632 (1954).
- [57] W. M. LATIMER. — *Oxidations states and potentials in aqueous solutions*. Prent. Hall. New York (1952).
- [58] International Critical Tables IV, 83.
- [59] J. LINGANE. — *Chemical Reviews*, 29, 1 (1941).
- [60] E. BRUNNER. — *Zeitschrift für Physicalische Chemie*, 47, 56 (1904).
- [61] K. JABCYNSKI. — *Zeitschrift für Physicalische Chemie*, 64, 748 (1908).
- [62] R. G. VAN NAME et G. EDGAR. — *American Journal of Sciences*, 29, 237 (1910).
- [63] P. S. ROLLER. — *Journal of the Physical Chemistry*, 39, 221 (1935).
- [64] L. L. BIRCUMSHAW et A. C. RIDDIFORD. — *Quarterly Reviews*, London 6, 157 (1952).
- [65] T. TSUKAMOTO, T. KAMBARA et I. TACHI. — *Proceedings 1st International Polarographic Congress Prague*, 1, 486 (1951).

- [66] B. LEVICH. — *Acta Physicochimica U.R.S.S.*, 17, 257 (1942); 19, 117, 133 (1944).
 - [67] Y. G. SIVER et B. N. K. KABANOV. — *Zurnal Fisicheskoi Khimii*, 22, 53 (1948); 23, 428 (1949).
 - [68] G. TRUMPLER, H. ZELLER. — *Helvetica Chimica Acta*, 34, n° 116, 952 (1951).
 - [69] R. J. BRODD, N. HACKERMAN. — *Journal of the Electrochemical Society*, 104, 12, 764 (1957).
 - [70] DEVANATHAN. — *Transactions of the Faraday Society*, 50, 373 (1954).
 - [71] SCHULDINER. — *Journal of the Electrochemical Society*, 99, 488 (1952); 101, 426 (1954).
 - [72] ROBERTSON. — *Journal of the Electrochemical Society*, 100, 194 (1953).
 - [73] ABRAHAM et SACERDOT. — *Recueil de constantes physiques*. Gauthier-Villars. Paris (1912).
 - [74] HILLSON. — *Transactions of the Faraday Society*, 53, 1 (1957).
 - [75] K. OLDHAM. — *Transactions of the Faraday Society*, 53, 1 (1957).
 - [76] H. A. LAITINEN. — *Philosophy D. Thesis Minnesota* (1940).
 - [77] L. B. ROGERS, JR. GRIES, J. T. BYRNE. — *Journal of the Electrochemical Society*, 98, 447-52 (1951).
 - [78] W. KEMULA. — *Proceedings of the 2nd international congress of Polarography Cambridge* 105 (1959). Pergamon Press.
-

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

SUR LA MESURE DE LA CONSTANTE
DIÉLECTRIQUE DES ÉLECTROLYTES

Vu et approuvé :

Paris, le 22 novembre 1958.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean SARRAILH





IMPRIMERIE